Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

167. BAND, 5. HEFT
MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 22. MAI 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 167 — Heft 5

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Hahn, F. L., Der Fehler des Umschlagstropfens in der Maßanalyse 321

Rao, G. Gopala, and N. Appalaraju, Fluorimetric Determination of Boron with Resacetophenone as a Reagent. With 1 Figure in the Text 325

Popa, G., D. Negoiu und Gh. Baiulescu, Zur colorimetrischen Bestimmung von Cer(IV) bei Anwesenheit von Eisen(III) und Lanthan(III) mittels Orthodianisidin. Mit 2 Textabbildungen 329

Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part III. Gravimetric Estimation of Thorium by m-Phenylenedioxydiacetic Acid. 332

Radmacher, W., und A. Hoverath, Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs organischer Substanzen. Mit 1 Textabbildung 336

Gottschalk, G., Acetat- und Ammonium-Puffersysteme. Mit 2 Textabbildungen . 342

Vietti-Michelina, M., Chromatographische Trennung von Thioharnstoff und Thiouracil 352

Bakács-Polgár, E., Die volumetrische Bestimmung von Phosphationen in Anwesenheit von Calcium- und anderen Metall-Ionen 353

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Fehler des Umschlagstropfens in der Maßanalyse

Von

F. L. Hahn

(Eingegangen am 28. November 1958)

In der klassischen Ausführungsform der potentiometrischen Analyse sieht man das Mittelvolumen des Umschlagstropfens als Endpunkt an, beim Farbumschlag dagegen das Endvolumen. Eins von den beiden muß falsch sein; warum wird das nie erörtert? Im Jahre 1914 schrieb Bjerrum[1]: „Bei einer Titration setzt man die Titrierflüssigkeit zu, bis gerade die zuletzt zugesetzte Menge, gewöhnlich ein Tropfen, einen bestimmten Effekt in der Lösung hervorgerufen hat. *Selbst wenn nun auch* der gewünschte Effekt ganz scharf eintritt, und z. B. durch einen Zusatz von 0,001 ml Titrierflüssigkeit hervorgerufen werden kann, so wird doch bei diesem Verfahren *wahrscheinlicherweise* zu viel von der Titrierflüssigkeit zugefügt, und zwar eine Menge von der Größenordnung der zuletzt zugesetzten Portion. Der hiervon herrührende Fehler ist der Tropfenfehler".

Die erste der von mir durch *Kursivdruck* hervorgehobenen Stellen zeigt, daß selbst einem Bjerrum in einem für ihn unwesentlichen Punkte ein Versehen unterlaufen kann, es muß: „Gerade wenn . . ." heißen; der Fehler des Umschlagstropfens ist besonders groß, wenn der Umschlag besonders scharf ist, und der Fehler verschwindet mit flacher werdendem Umschlag. An der zweiten Stelle ist das „wahrscheinlich" nur dann berechtigt, wenn man sich auf einen einzelnen Versuch bezieht; für eine Reihe von Kontrollbestimmungen muß es wegfallen.

Ein Fehler in der Größenordnung eines Tropfens kann, je nach Reagensverbrauch, 0,1% oder auch mehr bedeuten.

Ich werde im folgenden beweisen:

1. Der Fehler des Umschlagstropfen geht mit steigender Umschlagsschärfe asymptotisch gegen einen halben Tropfen Reagensüberschuß. Dies kann natürlich nur für eine größere Versuchsreihe gelten; im Einzelversuch sind die Grenzen Null und ein ganzer Tropfen.

2. Ist der Umschlag auf einen Tropfen unsicher, dann verschwindet der Fehler (tatsächlich, nicht asymptotisch).

3. Der Fehler kann in ganz normalen maßanalytischen Arbeiten zu Irrtümern führen, die weit über den für möglich gehaltenen liegen.

Um die erste Behauptung zu beweisen, müssen wir *ideale Bedingungen* annehmen. Es werde in kleinem Endvolumen Natronlauge mit normaler Salzsäure titriert (beide selbstverständlich frei von Carbonat oder CO_2); der Indicator schlage um zwischen p_H 7,01 und 6,99. Dann muß der Umschlag beobachtet werden: Zwischen einem Mangel an Reagens,

der unmeßbar klein ist und einem Überschuß, der sich von einem vollen Tropfen nur unmeßbar wenig unterscheidet.

Reale Bedingungen. Der Indicator zeige bei p_H 6 noch rein saure Farbe und bei 6,2 eine leichte, erkennbare Abweichung; ebenso sei er bei p_H 7,8 noch eben von der rein alkalischen Farbe verschieden, die bei 8 vorhanden ist. Reagens: 0,1 n, Gesamtvolumen: 100 ml; das sind die üblichen Annahmen aus den Lehrbüchern. Oft wird das Endvolumen kleiner sein; dann wird der Tropfenfehler etwas größer.

Es sei Säure vorgelegt und es fehle noch $^1/_{30}$ Tr. Lauge an Äquivalenz; dann ist ein Überschuß von 0,001 ml an 0,1 n Säure in 100 ml vorhanden, und das bedeutet: p_H 6. Also ist der nahende Umschlag noch nicht erkennbar, und der nächste Tropfen bringt den vollen. Die Bürette wird also bei einem Reagensüberschuß von $^{29}/_{30}$ Tr. abgelesen.

Wird der Versuch genügend oft wiederholt, dann müssen die unvermeidlichen Schwankungen dazu führen, daß einmal der bisher vorletzte Tropfen nicht auf $^1/_{30}$ sondern auf $^1/_{50}$ seines Gehaltes dem Äquivalenzpunkt nahekommt; damit wird er zum letzten, denn jetzt führt er zu p_H 6,22, also zum beginnenden Umschlag. Man beachte, ich sehe davon ab, daß fehlerhafte Deutung die leichte Verfärbung als noch nicht eingetretenen Umschlag ansehen könnte; das würde den Tropfenfehler noch etwas, wenn auch unwesentlich vergrößern. Somit kann der Endpunkt an jedem Wert

zwischen einem Überschuß von $^{29}/_{30}$ Tr. = 0,029 ml

und einem Mangel von $^1/_{50}$ Tr. = 0,0006 ml

gefunden werden; das arithmetische Mittel dieser Werte, also ein Überschuß von $0{,}014_2$ ml ist als Fehler zu erwarten, wenn das Mittel aus einer größeren Reihe sorgfältigst durchgeführter Einzelversuche gebildet wird.

Nun ist ohne weiteres klar: Wird nicht mit zehntel, sondern mit hundertstel normalen Lösungen titriert, dann kann der Umschlag zwischen einem Mangel von $^1/_5$ und einem Überschuß von $^2/_3$ Tr. auftreten, und damit wird der mittlere Fehler einer Reihe $\pm\, ^1/_2$ (0,020—0,006) = 0,007 ml.

Beträgt nun das Endvolumen 165 ml, dann ergibt $^1/_3$ Tropfen Überschuß an Salzsäure p_H 6,22 und an Natronlauge p_H 7,78; damit verschwindet der Fehler des Umschlagstropfens; die Wahrscheinlichkeiten, daß der Umschlag um einen gewissen Betrag vor oder um den gleichen Betrag nach dem Äquivalenzpunkt beobachtet wird, sind gleich groß geworden.

Man findet also den Satz: „Bei abnehmender Umschlagsschärfe, also wachsender Analysen-Unsicherheit verschwindet der Fehler des Umschlagstropfens.“ — Es braucht nicht ausdrücklich bewiesen zu werden, daß dies auch dann gilt, wenn die Unsicherheit aus anderen Gründen wächst, und auch in nicht-acidimetrischen Titrationen.

Beispiele für die praktische Auswirkung. Ich möchte ausdrücklich betonen, daß derartige Unstimmigkeiten tatsächlich beobachtet worden und eine der Ursachen dafür sind, daß dem Fehler des Umschlagstropfens Aufmerksamkeit gewidmet worden ist.

Zwei Beobachter vergleichen eine Natronlauge und eine Salzsäure, die in Wirklichkeit genau gleich stark sein mögen. (Der Effekt bleibt der gleiche, auch wenn sie verschieden sind.) Der eine legt Lauge vor und titriert mit Säure; er verwendet Methylrot als Indicator. Der andere legt Säure vor und titriert mit Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein. Jedes Lehrbuch der Maßanalyse läßt erkennen, daß bei einem Endvolumen von 40—50 ml jeder dieser Indicatoren zulässig ist, da 0,01 ml Überschuß an einem der Reaktoren, gleich 0,05% vom Reagensverbrauch einen p_H-Wert von 4,7 bzw. 8,3 bedeutet. Durch den Fehler des Umschlagstropfens aber wird jedem der beiden Beobachter die Lösung, die er als Reagens verwendet, schwächer erscheinen als die, in die er titriert; die Ergebnisse werden sich um merklich mehr als 0,1% von einander unterscheiden.

Eine Salzsäure wird unter Beobachtung aller gebotenen Vorsichtsmaßnahmen auf Natriumcarbonat aus Oxalat, nach Sørensen, eingestellt; sie muß im Einzelversuch um 0—0,15% schwächer erscheinen, als sie wirklich ist, im Mittel einer genügend großen Reihe um 0,07 bis 0,08%. Nun wird mit dieser Salzsäure eine Natronlauge titriert; ihr Gehalt wird fehlerfrei gefunden. Das bedeutet natürlich: Ohne *gerichteten* Fehler; daß jeder experimentelle Wert als $a \pm z$ zu geben ist, sei hier nur deshalb betont, weil Fehler und Unsicherheit oft genug verwechselt werden. Soll aber die Lauge zur Bestimmung einer recht schwachen Säure mit Thymolphthalein als Indicator verwendet werden, dann gilt es als fehlerhaft, sie durch Titrieren *mit* Salzsäure und unter Verwendung von Methylrot einzustellen. „Jedes Reagens ist grundsätzlich so einzustellen, wie es in der Analyse verwandt werden wird", ist ein geläufiger Satz. Es wird also die Lauge durch Titrieren *von* Salzsäure (0,07% zu schwach gefunden) und unter Verwendung von Thymolphthalein eingestellt; die Lauge wird jetzt 0,1—0,2% zu schwach erscheinen, und dieser Fehler geht voll in die Bestimmung der schwachen Säure ein, da es bei dieser nicht den Fehler des Umschlagstropfens gibt.

Einwand. Die Bestimmung einer so schwachen Säure wird ohnedies nicht auf 0,1—0,2% genau. Dieser Einwand wäre unberechtigt. Es ist sinnlos, einer Bestimmung, weil sie mit einer ziemlich hohen und *unvermeidlichen Unsicherheit* belastet wird, überdies einen gerichteten *Fehler* zu überlagern, *der vermieden werden kann.*

Will man die Lauge entsprechend dem Satz: Einstellung wie analytische Verwendung, kontrollieren, so ist sie auf Einwaagen einer *schwachen* Säure einzustellen.

Wird eine Salzsäure auf Carbonat eingestellt, zu Jodid-Jodat gegeben und das freiwerdende Jod mit Thiosulfat titriert, so geht in diese Einstellung der Thiosulfatlösung das doppelte des Tropfenfehlers ein. Wiederum: wie klein dieser Fehler auch sein möge, es ist unnötig ihn zu begehen.

Folgerungen. Wird starkes Alkali mit starker Säure titriert (oder umgekehrt), so ist bei kleinem Gesamtvolumen und konzentriertem Reagens die Unsicherheit sehr gering und ein Indicatorfehler nicht vorhanden, weder bei Methylrot noch bei Phenolphthalein; sogar noch „weiter außen" umschlagende Indicatoren sind erträglich; *aber* der Fehler des Umschlagstropfen muß den Umschlag zwischen Null und einem vollen Tropfen Reagensüberschuß erscheinen lassen, kann also bei kleinem Reagensverbrauch stark ins Gewicht fallen. In dem Maße, wie das titrierte Volumen größer und das verwendete Reagens schwächer wird, steigt die Unsicherheit, verursacht ein unrichtiger Indicator einen beachtenswerten Fehler (daß er außerdem noch die Unsicherheit steigert, habe ich vor einiger Zeit nachgewiesen[2]), *aber* der Tropfenfehler verschwindet, wenn die Unsicherheit $\pm$ $^1/_2$ Tropfen erreicht hat. (Beidemale zeigt das *aber* den Übergang vom Bekannten und Beachteten zum weniger Bekannten an.)

Titriert man ein starkes Alkali in mäßig verdünnter Lösung mit Dimethylgelb als Indicator, so werden Indicatorfehler und Tropfenfehler bemerkenswert und die Unsicherheit mäßig sein; titriert man Pyridin in der gleichen Weise, so ist die Unsicherheit beträchtlich größer, aber Indicatorfehler und Tropfenfehler treten nicht auf.

Was für Analysen gilt, hat selbstverständlich auch für das Einstellen und die Beurteilung von Maßlösungen Bedeutung. Wie kann man dann behaupten, ein maßanalytisches Reagens habe einen „absoluten Titer", einen „Gebrauchstiter" und überdies „einen korrigierten Titer, der noch zwischen diesen beiden Werten liegt[5]"? Die Lösung hat einen, und nur einen Gehalt (das Wort Titer darf verschwinden, genau wie Unterschuß statt Mangel), und wenn man ihr überdies noch einen Gebrauchswert *zuschreiben* will, so gäbe das nicht *einen*, sondern so viele, wie es verschiedenartige Anwendungsmöglichkeiten gibt.

Bei der Einstellung wird nun im allgemeinen nicht der wahre Gehalt (plus oder minus Unsicherheit, das darf als bekannt gelten) ermittelt, sondern immer dann, wenn bei scharfem Umschlag ein Urmaß *mit* dem Reagens titriert wird, ein etwas zu niedriger; wieviel zu niedrig, das kann nach dem vorstehenden gut abgeschätzt werden.

Selbstverständlich gilt das genauso für andere Titrationsarten. Bei genauestem Arbeiten wird der Gehalt einer Jodlösung leicht verschieden gefunden, wenn sie *auf* As_2O_3 oder durch Titrieren *mit* einer genau bekannten Thiosulfatlösung eingestellt wird. Hier nun sehen wir unmittelbar eine Möglichkeit, Jodlösungen herzustellen, die vom Einfluß eines

Tropfenfehlers frei sind: Einwägen von reinstem Jod. Das gleiche gilt für zahlreiche andere Lösungen, die in der Maßanalyse unmittelbar als Reagentien oder zum Einstellen von Reagentien verwendet werden.

Wie man nun, wenn eine solche Lösung vorhanden ist, die „Gegenlösung" mit ihr ohne Tropfenfehler und mit außerordentlich geringer Unsicherheit vergleichen kann, habe ich vor einiger Zeit gezeigt: Zahlreiche Titrationen bei jedesmal wechselnder Titrationsrichtung werden dadurch möglich, daß man nicht eine Lösung pipettiert und mit der anderen titriert, sondern beide in Büretten füllt[3]. Ich hatte das Verfahren Umkehrtitrationen genannt, aber dabei kann man an das Rücktitrieren eines aus technischen Gründen erforderlichen Reagensüberschusses denken; „Pendeltitrationen" erscheint daher geeigneter. (Flaschka 1956, mündlich). Will man die somit erreichbare Genauigkeit voll ausnutzen, dann verwende man Wägebüretten[4].

Literatur

[1] Bjerrum, N.: Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. (S. 74) Stuttgart: Ferdinand Enke 1914. — [2] Hahn, F. L.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 156 (1952); vgl. diese Z. **143**, 281 (1954). — [3] Hahn, F. L.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 400 (1953); vgl. diese Z. **143**, 122 (1954). — [4] Hahn, F. L.: diese Z. **167**, 104 (1959). — [5] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Aufl. II. Teil S. 36. Berlin: Julius Springer 1931.

Prof. Dr. F. L. Hahn, Angel Urraza 718—303, México 12, D. F., Mexiko

---

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Fluorimetric Determination of Boron with Resacetophenone as a Reagent

By

G. Gopala Rao and N. Appalaraju

With 1 Figure in the Text

(Received December 4, 1958)

Neelakantam and Ramachandra Rao have proposed the use of resacetophenone as a fluorescence reagent for the detection of boric acid. They found that a 0.1% solution of resacetophenone in concentrated sulphuric acid or syrupy phosphoric acid gave a brilliant blue fluorescence with traces of boric acid, when examined under filtered ultraviolet light, in a quartz tube, inside a darkened chamber. The limit of identification was given as 100 μg and the concentration limit as 1:10000 of boric acid. A large number of metallic ions have been reported not to interfere with the test. There is no interference even with coloured ions like

Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} and Cr^{3+} at medium concentration. Of the acid radicles tested, nitrate and fluoride completely quench the fluorescence even at low concentrations. In the case of bromide and iodide, the separation of the halogens makes it difficult to observe the fluorescence. The substitution of concentrated sulphuric acid by syrupy phosphoric acid as solvent renders the method more sensitive. The limit of identification in phosphoric acid medium has been found to be 1 μg of boric acid. The use of phosphoric acid also obviates the interference of some of the ions, which were found to quench the fluorescence in sulphuric acid medium. Bromide, iodide, and nitrate are among these. The interference by fluoride which was found to be complete in experiments in sulphuric medium has been found to be only partial in phosphoric acid medium. It was found possible to detect as little as 0.1 mg of boric acid in the presence of 40 times its weight of the fluoride ion in a phosphoric acid medium.

We have found that the fluorescence test for boric acid with the resacetophenone reagent can be observed even in a "pyrex" glass or "monax" glass test tube, the intensity of fluorescence being very nearly the same as in a quartz test tube to the naked eye. We have now made experiments to utilise this reaction for the fluorimetric determination of boric acid. For the fluorimetric determination, a fluorescence attachment has been used in conjunction with a Uvispek spectrophotometer. Primarily, the accuracy of the instrument was checked up with standard solutions of quinine hydrochloride and vitamin B_1.

The following experiments were conducted to establish the optimum conditions for the determination.

Solutions

(1) *Boric Acid Solution.* A one percent solution of boric acid (A.R.) in water (10 mg per ml) was prepared and stored in a polythene bottle to avoid possible contamination.

(2) *Reagent Solution.* A 0.5% solution of pure resacetophenone in concentrated sulphuric acid was prepared. Resacetophenone is prepared by condensing resorcinol, in presence of anhydrous zinc chloride, with glacial acetic acid. Since this work requires a high degree of purity, the substance was recrystallised several times from water containing a little hydrochloric acid, until colourless glistening crystals were obtained (m.p. 143° C).

Study of Progression of Fluorescence

0.2 ml of the boric acid solution was added to 5 ml of the reagent solution. This was shaken and made up to 25 ml with pure concentrated sulphuric acid and immediately transferred to the fluorimetric cell of the fluorescence attachment of a Hilger "Uvispek spectrophotometer" and the initial measure of fluorescence was adjusted to 100 units. Dial readings were taken at different intervals of time. All observations have been made with an exciting radiation of wavelenght 3650 Å.

The results are given in Table 1. The results show that the fluorescence intensity does not change with time. The maximum fluorescence intensity appears to develop almost immediately and remains stable for at least one hour. Such solutions did not show any deterioration of fluorescence even after keeping for two months.

Table 1. *Progression of Fluorescence with Time*

Time in minutes	Dial reading (fluorescence) intensity
Initial	100
5.0	100
10.0	100
15.0	100
60.0	100

Effect of the Concentration of the Reagent on the Fluorescence

To x ml of the resacetophenone solution was added 0.2 ml of the boric acid solution and made up to 25 ml with concentrated sulphuric acid. The fluorescence intensity was measured, keeping the dial reading of a solution containing 20 ml of the reagent at 100.

The results are recorded in Table 2. It is seen from the results that when the quantity of the reagent is varied within limits 5—100 mg, there is no change in the intensity of fluorescence. However, there is a decrease in the intensity of fluorescence when the quantity of the reagent is reduced below 5 mg.

Table 2. *Influence of Reagent Concentration on Fluorescence Intensity*

Volume of reagent x ml	Dial reading (fluorescence) intensity
0.25	38
0.50	67
0.75	85
1.0	100
2.0	100
3.0	100
4.0	100
5.0	100
10.0	100
20.0	100

Study of the Influence of Water on the Intensity of Fluorescence

To 5 ml of the reagent solution, 0.2 ml of the boric acid solution and x ml of water were added and it was made up to 25 ml with concentrated sulphuric acid. The blank was prepared such that it does not contain water but only 2 mg of boric acid and 25 mg of the reagent in 25 ml of concentrated sulphuric acid. The fluorescence was measured against the standard adjusted to 100 units.

The results show that water has a quenching effect, the intensity of fluorescence decreasing with an increase in the amount of water added.

Effect of Varying the Concentration of Boric Acid on the Intensity of Fluorescence

To 10 ml of the reagent solution were added x ml of boric acid solution (containing 10 mg of boric acid per ml) and y ml of water. $x + y$ is kept equal to 1 ml to equalise the quenching effect.

The mixture is diluted to 25 ml with concentrated sulphuric acid and its fluorescence yield measured with reference to a solution containing 8 mg of boric acid whose fluorescence yield was adjusted to 100 units.

The results are recorded in Table 3. It is evident from the results that the intensity of fluorescence increases with an increase in the concentration of boric acid up to about 8 mg, beyond which it shows a decrease.

Fluorimetric Determination of Boric Acid

With the results in Table 3, a calibration curve is drawn (Fig. 1). From the curve it is evident that there is a proportionality between the fluorescence intensity and the amount of boric acid within the limits 1 to 7 mg. Making use of this curve, a number of estimations of boric

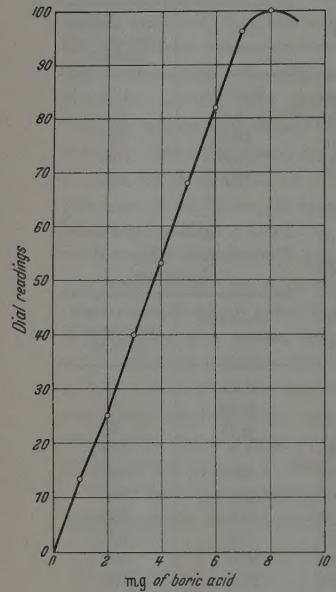


Fig. 1. Fluorescence yield of resacetophenone-boric acid complex

Table 3. *Effect of Variation of the Concentration of Boric Acid on the Intensity of Fluorescence*

x ml	*y* ml	Amount of boric acid in mg	Dial reading (fluorescence) intensity
0.1	0.9	1.0	13
0.2	0.8	2.0	25
0.3	0.7	3.0	40
0.4	0.6	4.0	53
0.5	0.5	5.0	68
0.6	0.4	6.0	82
0.7	0.3	7.0	96
0.8	0.2	8.0	100
0.9	0.1	9.0	98
1.0	0.0	10.0	96

Table 4

Amount of boric acid taken in mg	Amount of boric acid found from the calibration curve	Error %
2.5	2.4	− 4.0
3.5	3.65	+ 4.3
4.5	4.6	+ 2.2
5.5	5.5	0.0
6.5	6.6	+ 1.5

acid have been made according to the procedure just described. The total volume of the solution in each case is kept at 25 ml and the amount of boric acid in the test solution is varied between the limits 2.5 to 6.5 mg. The results in Table 4 indicate that the fluorimetric method now developed is quite accurate.

Summary

A method has been developed for the fluorimetric determination of boric acid, which gives a blue fluorescence with resacetophenone in sulphuric acid or phosphoric acid medium. The method has the advantage that the reaction does not require much time, because the fluorescence intensity reaches its maximum immediately after mixing the reagents

and does not also decrease with time. The intensity of fluorescence can be measured with a fluorimeter and the amount of boric acid determined from a calibration curve.

References

Neelakantam, K., and L. Ramachandra Rao: Proc. Indian Acad. Sci. **5**, 81 (1942); **16**, 349 (1942).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Fakultät für Chemie an der Universität I. C. Parhon, Bukarest (Rumänien)

Zur colorimetrischen Bestimmung von Cer(IV) bei Anwesenheit von Eisen(III) und Lanthan(III) mittels Orthodianisidin

Von

G. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu

Mit 2 Textabbildungen

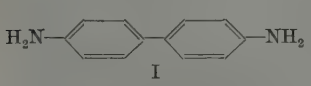
(Eingegangen am 13. Dezember 1958)

Aus der Fachliteratur ist zu entnehmen, daß bisher nur wenige Redoxreagentien zur colorimetrischen Bestimmung von Cer(IV) vorgeschlagen worden sind. Eines dieser Reagentien ist das Benzidin[5], das die Bestimmung von Cer im Bereich von 0,02—0,25 mg in 50 ml Lösung zuläßt. Die erhaltene Färbung verblaßt mit der Zeit.

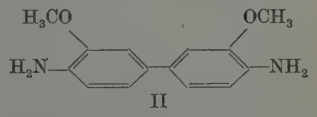
In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Bestimmungsmethode für Cer(IV) unter Anwendung von Orthodianisidin (4,4′-Diamino-3,3′-dimethoxybiphenyl) vorgeschlagen.

F. Buscaróns Ubeda und E. Loriente Gonzáles[4] haben Orthodianisidin als Reagens zur Erkennung von Pb, Au, Cc, V und Mn empfohlen. Im Falle Ce^{IV} bildet sich eine intensive Rotfärbung. Orthodianisidin ist bisher als Reagens zur Bestimmung von Molybdän[3], Iridium[1] und Chromation[2] vorgeschlagen worden.

Auf Grund der strukturellen Analogie zwischen Benzidin(I) und Orthodianisidin(II) kann eine Reaktion von Cer(IV) mit II von vornherein erwartet werden:



I



II

Die von uns angestellten Untersuchungen zeigen, daß Cer(IV) mit Orthodianisidin im stark sauren Medium (20% H_2SO_4) eine Rotfärbung ergibt,

die wahrscheinlich der Bildung einer merichinoiden Verbindung zuzuschreiben ist.

Arbeitsweise. Zu den Versuchen diente eine 0,05%ige Lösung von $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ in 20%iger Schwefelsäure, die also 173,28 μg Ce/ml enthielt. Das Reagens war eine 0,05%ige alkoholische Lösung von Orthodianisidin (Fluka). Zum Lösen und Verdünnen benötigtes Wasser war doppelt destilliert.

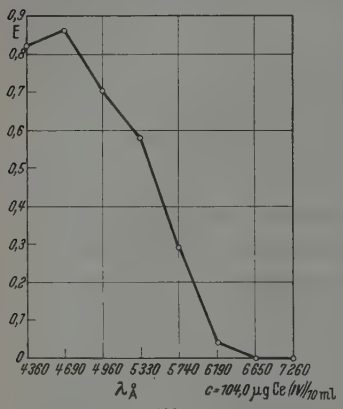


Abb. 1
Extinktionskurve Cer(IV)-Orthodianisidin

Zur Durchführung der Cer(IV)-bestimmung versetzten wir die zu untersuchende Probe und die Vergleichslösung mit je 2 ml Reagenslösung, füllten mit 20%iger Schwefelsäure auf 10 ml auf und maßen die Extinktion im Pulfrich-Photometer mit Filter M_{47}. Die Rotfärbung bleibt wenigstens 20 min bestehen.

Extinktionskurve

Die Messungen erfolgen mit dem Pulfrich-Photometer (unter Verwendung der Filter M_{43}, M_{47}, M_{50}, M_{53}, M_{57}, M_{61}, M_{66} und M_{72}) an einer Lösung, die 104,0 μg Cer(IV)/ml enthält. Aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Resultaten ergibt sich, daß die rote Lösung ein Extinktionsmaximum bei 4690 Å besitzt.

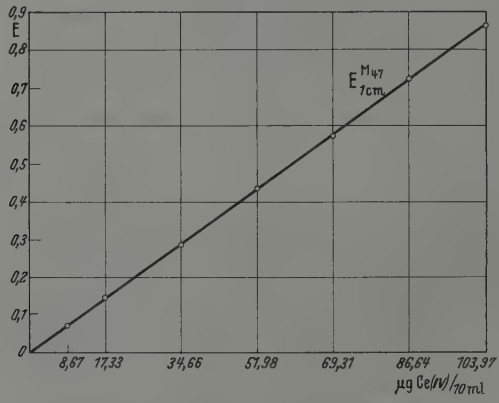


Abb. 2. Eichkurve zur Cer(IV)-bestimmung

Eichkurve

Zur Aufnahme der Eichkurve haben wir 0,05—0,6 ml $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$-Lösung nach der obigen Vorschrift behandelt. Die in Abb. 2 graphisch dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Eichkurve im Konzentrations-

bereich 8,67—103,97 μg Ce^{IV}/10 ml eine durch den Koordinaten-Ursprung gehende Gerade ist. Das Lambert-Beersche Gesetz ist also erfüllt. In dem angegebenen Bereich kann die Cerbestimmung genau durchgeführt werden.

Einfluß von Fremdelementen

Das in Legierungen fast immer vorkommende Eisen gibt in der dreiwertigen Form mit Orthodianisidin unter den Versuchsbedingungen ebenso wie Cer(IV) eine Rotfärbung. Es gelingt aber, das Eisen mit Phosphorsäure zu maskieren. Besondere Versuche, die unter Zusatz von 1 ml Phosphorsäure (D 1,70) zu der zu analysierenden Probe und zur Vergleichsprobe ausgeführt worden sind, haben ergeben, daß die Phosphorsäure keine wie immer geartete Extinktionsänderung verursacht. Wie wir uns überzeugten, gelingt die Cer(IV)-bestimmung nach Zusatz der angegebenen Menge Phosphorsäure im Beisein von Eisen(III) bis zum Verhältnis $Ce^{IV}:Fe^{III} = 1:800$.

Von den Lanthaniden, die als Begleiter von Cer auftreten, geben nach unseren Versuchen La^{III}, Pr^{III}, Nd^{III} und Er^{III} mit Orthodianisidin keine sichtbare Reaktion. Quantitative Bestimmungen haben wir mit einer Lösung von $La(CH_3COO)_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$ (Schering-Kahlbaum) in 20%iger Schwefelsäure ausgeführt. Die Versuche zeigen, daß unsere Methode die Bestimmung von Cer(IV) bis zum Verhältnis $Ce^{IV}:La^{III} = 1:50$ zuläßt.

Zusammenfassung

Es wird eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung von Cer(IV) unter Anwendung von Orthodianisidin als Reagens vorgeschlagen, mit der Cer(IV)-konzentrationen zwischen 0,86 und 10,39 μg/ml erfaßt werden können. Unter Anwendung von Phosphorsäure als Maskierungsmittel ermöglicht diese Methode die colorimetrische Bestimmung von Cer(IV) im Beisein von Eisen(III) bis zum Verhältnis $Ce^{IV}:Fe^{III} = 1:800$. Desgleichen läßt die Methode die colorimetrische Bestimmung von Cer(IV) bei Anwesenheit von Lanthan(III) bis zum Verhältnis $Ce^{IV}:La^{III} = 1:50$ zu.

Literatur

[1] Berman, S. S., F. E. Beamish u. W. A. E. McBryde: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 363 (1956); vgl. diese Z. **157**, 282 (1957). — [2] Buscaróns, F., u. J. Artigas: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 452 (1957); vgl. diese Z. **162**, 60 (1958). — [3] Buscaróns Ubeda, F., u. E. Loriente Gonzáles: Física Quím. **40**, 1312 (1944); vgl. Chem. Abstr. **42**, 7193d (1948). — [4] Buscaróns Ubeda, F., u. Le Loriente Gonzáles: Real Soc. españ. Fisica Quim., Ser. B **44**, 319 (1948); vgl. Chem. Abstr. **42**, 7662d (1948). — [5] Murthy, S., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 383 (1950); vgl. Chem. Abstr. **45**, 2816f. (1951).

G. Popa, Labor. f. anorg. u. analyt. Chemie, Fakultät für Chemie, Universität I. C. Parhon, B-dul 6 Martie Nr. 64, Bukarest (Rumänien)

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Analytical Aspects of some Organic Acids

Part III*

Gravimetric Estimation of Thorium by m-Phenylenedioxydiacetic Acid

By

C. S. PANDE and T. S. SRIVASTAVA

(Received December 31, 1958)

The use of o- and m-phenyylenedioxydiacetic acids in the gravimetric estimation of zirconium has already been reported in the earlier parts of this series[1,2]. Our attempt to use o-phenylenedioxydiacetic acid for the estimation of thorium failed, because the reagent does not give any precipitate with thorium even in the neutral solution and only a slight turbidity appears on heating. The present communication deals with the analytical use of m-phenylenedioxydiacetic acid for the gravimetric estimation of thorium. It has been observed that this reagent gives a white precipitate even in the absence of electrolyte, which is insoluble and easily washable. With this reagent thorium is quantitatively precipitated between p_H 4.0 to 5.4. The composition of the precipitate varies therefore, it cannot be weighed as such, so it is weighed as oxide after ignition.

Thorium is separated quantitatively from the metallic ions, viz., Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, and Mn^{2+} by single precipitation, whereas Al^{3+}, UO_2^{2+} and cerite earth ions are separated by double precipitation. Sn^{2+}, Sn^{4+} and Cr^{3+} ions interfere in the precipitation of thorium. The interference of tin is due to its precipitation with the above reagent, under the same condition, in which thorium is precipitated. Cr^{3+} ions also coprecipitate with thorium under similar conditions. The interference of Ti^{4+} ions is checked by masking with chromotropic acid and of Fe^{3+} ions by reducing with hydroxylamine sulphate. ZrO^{2+} ions are separated from thorium with this reagent by double precipitation in 0.10 N HNO_3. After separation from Zirconium, Th^{4+} ions are precipitated at higher p_H (i.e. approximately 4.5 p_H) in the filtrate.

Experimental

Reagents and Chemicals

m-Phenylenedioxydiacetic acid was prepared by the same method as described in Part II of this series[2].

Reagent solution. A 2 percent solution of the acid in distilled water was used.

---

* Part II: See. Z. analyt. Chem. **165**, 343 (1959).

Standard thorium solution: The thorium solution was prepared from Merck's (G.R.) grade nitrate and the metal content was determined by the oxalate method[3].

Solution of other cations (including sulphates of some metals) and *other reagents*, see[1].

Analytical Procedure

Estimation of thorium. The thorium solution was heated to boiling in a 250 ml pyrex beaker. The requisite amount of hot solution of 2% m-phenylenedioxydiacetic acid was slowly added with constant stirring. The p_H for final solution was adjusted with caustic soda at about 4.5 by p_H paper (B.D.H.). The solution was slowly heated for a few minutes and the beaker was set aside in a warm place preferably over a waterbath. When the precipitate settled down it was filtered through a Whatman No. 42 filter paper. The precipitate was washed with hot 0.1% solution of the above acid. It was dried and ignited to the oxide. The results of estimation of varying amounts of thorium are given in Table 1.

Table 1. *Determination of Varying Amounts of Thorium by m-Phenylenedioxydiacetic Acid*

Expt. No.	ZrO_2 taken g	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.0616	0.0615	— 0.0001
2.	0.0524	0.0526	+ 0.0002
3.	0.0432	0.0433	+ 0.0001
4.	0.0340	0.0341	+ 0.0001
5.	0.0280	0.0280	± 0.0000
6.	0.0216	0.0215	— 0.0001
7.	0.0146	0.0145	— 0.0001
8.	0.0090	0.0091	+ 0.0001
9.	0.0048	0.0049	+ 0.0001
10.	0.0020	0.0020	± 0.0000

Effect of p_H

The effect of hydrogen ion concentration on the precipitation of thorium was studied at different p_H. The p_H (3.5 to 5.4) was adjusted by using standard buffers of varying amounts of sodium acetate and acetic acid. At p_H lower than 3.9 thorium precipitate begins to dissolve. The results of estimation of thorium at different p_H are given in Table 2.

Table 2. *Determination of Thorium at Different p_H Values*

ThO_2 taken = 0.0280 g

Expt. No.	p_H of thorium solution	ThO_2 found g	Error g
1.	5.4	0.0281	+ 0.0001
2.	5.1	0.0280	± 0.0000
3.	4.8	0.0280	± 0.0000
4.	4.5	0.0280	± 0.0000
5.	4.2	0.0278	— 0.0002
6.	3.9	0.0279	— 0.0001
7.	3.6	0.0268	— 0.0012
8.	3.3	0.0251	— 0.0029

Separation from Foreign Ions

Separation from R^{3+}, UO_2^{2+}, Ti^{4+} and Fe^{3+} Ions

Thorium is separated from UO_2^{2+} and trivalent cerite earth ions by double precipitation. The interference of Ti^{4+} ions is checked by masking with chromotropic acid. Fe^{3+} ions are precipitated by the above acid under the same condition in which thorium is precipitated and therefore

these ions are removed by reducing them with hydroxylamine sulphate. The results of estimation of thorium in the presence of above ions are given in Table 3.

Table 3. *Separation of Thorium from R^{3+}, UO_2^{2+}, Ti^{4+} and Fe^{3+} Ions*
$p_H = 4.5$ approximately. ThO_2 taken = 0.0280 g

Expt. No.	Metal oxides added	g	ZrO_2 found g	Error g
1 (a)	R_2O_3	0.0088	0.0297	+ 0.0017
1 (b)	R_2O_3	0.0088	0.0281 (D)	+ 0.0001
2 (a)	R_2O_3	0.0132	0.0302	+ 0.0022
2 (b)	R_2O_3	0.0132	0.0282 (D)	+ 0.0002
3 (a)	U_3O_8	0.0205	0.0288	+ 0.0008
3 (b)	U_3O_8	0.0205	0.0280 (D)	± 0.0000
4 (a)	U_3O_8	0.0274	0.0296	+ 0.0016
4 (b)	U_3O_8	0.0274	0.0281 (D)	+ 0.0001
5 (a)	TiO_2 (B)	0.0042	0.0284	+ 0.0004
5 (b)	TiO_2 (B)	0.0042	0.0280 (D)	± 0.0000
6 (a)	Fe_2O_3 (C)	0.0075	0.0283	+ 0.0003
6 (b)	Fe_2O_3 (C)	0.0075	0.0280 (D)	± 0.0000

(R) indicates cerite earth ions. — (B) indicates masking of Ti^{4+} ions with chromotropic acid. — (C) indicates reduction of Fe^{3+} ions with hydroxylamine sulphate. — (D) indicates double precipitation.

Separation from other Cations

Thorium is easily separated from Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} and Mn^{2+} ions by single precipitation. Al^{3+} ions are removed by double precipitation. The results of estimation of thorium in the presence of above mentioned ions are given in Table 4.

Table 4. *Separation from Other Cations*
ThO_2 taken = 0.0280 g. $p_H = 4.5$ approximately

Expt. No.	Foreign ions added	g	ThO_2 found g	Error g
1 (a)	Be^{2+}	0.0290	0.0280	±0.0000
1 (b)	Be^{2+}	0.0435	0.0281	± 0.0001
2 (a)	Mg^{2+}	0.0302	0.0281	+ 0.0002
2 (b)	Mg^{2+}	0.0453	0.0280	+ 0.0000
3.	Ca^{2+}	0.0394	0.0281	+ 0.0001
4.	Zn^{2+}	0.0194	0.0280	± 0.0000
5 (a)	Al^{3+}	0.0092	0.0285	+ 0.0005
5 (b)	Al^{3+}	0.0092	0.0280 (D)	± 0.0000
6.	Pb^{2+}(E)	0.0258	0.0279	— 0.0001
7.	Mn^{2+}(E)	0.0156	0.0280	± 0.0000

(E) indicates precipitation of thorium in the presence of ammonium salt and adjusting the final p_H of solution by ammonia. — (D) indicates double precipitation.

Composition of Thorium Compound

The thorium compound of the above acid was prepared by following the same method as given above. The compound was washed with hot water several times and finally with warm alcohol. The compound was dried at 110° ± 5° C to a constant weight. The known quantities of the dried compound were ignited to the oxide. Some of the results of analysis are given in Table 5.

Table 5. *Analysis of Thorium Compound*

Sample No.	Amount of dried compound	ThO_2 obtained after ignition	% Th
1.	0.0450	0.0242	47.33
2.	0.0567	0.0304	47.80
3.	0.0687	0.0376	48.20
4.	0.0902	0.0494	48.12

The experimental results obtained reveal that the percentage of thorium is nearer to the calculated value of thorium percentage present in the compound having the formula: $(C_{10}H_8O_6)Th(OH)_2$ (calculated value of Th = 47.34%). Hence, the thorium compound more probably possesses the above formula.

Summary

m-Phenylenedioxydiacetic acid gives a white precipitate with thorium even in the absence of an electrolyte which is quantitative up to p_H 4. Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} and Mn^{2+} ions are removed by single precipitation and Al^{3+}, UO_2^{2+} and trivalent cerite earth ions are removed by double precipitation. Sn^{2+}, Sn^{4+} and Cr^{3+} ions interfere.

Acknowledgement. Our sincerest thanks are due to Professor A. B. Sen, Head of the Chemistry Department for helpful suggestions and providing laboratory facilities.

The author's thanks are also due to Scientific Research Grant Committee (U.P.), for providing one of us (T.S.S.) a research assistanship and a contingency grant.

References

[1] Pande, C. S., and T. S. Srivastava: Z. analyt. Chem. **165**, 11 (1959). — [2] Pande, C. S., and T. S. Srivastava: Z. analyt. Chem. **165**, 343 (1959). — [3] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 471. 22nd Edit. 1951, Longmans, Green and Co. London.

Prof. Dr. C. S. Pande, Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Mitteilung aus dem Brennstoffchemischen Institut der Ruhrkohlen-Beratung G.m.b.H., Essen

Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs organischer Substanzen

Von

WALTER RADMACHER und ALOYS HOVERATH*

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 6. Januar 1959)

Eine ausführliche Übersicht über die Verfahren der Sauerstoffbestimmung organischer Substanzen gibt FORT[3] anhand von 150 Literaturstellen. Das gebräuchlichste und auf die meisten organischen Verbindungen anwendbare Verfahren wurde von SCHÜTZE[5] ausgearbeitet und von ZIMMERMANN[9] und UNTERZAUCHER[6] weiterentwickelt. Sie unterwerfen die Substanz im Stickstoffstrom einer thermischen Zersetzung und überführen den Sauerstoff mit Hilfe von erhitztem Gasruß bei etwa 1100 °C in Kohlenoxyd, das anschließend durch Oxydation mit Jodpentoxyd in Kohlendioxyd verwandelt wird. Während SCHÜTZE und ZIMMERMANN das Kohlendioxyd gravimetrisch bestimmen, leitet UNTERZAUCHER das bei der Oxydation in äquivalenter Menge freiwerdende Jod in Natronlauge, oxydiert es mit Brom zu Jodat und titriert das Jodat mit Thiosulfat.

Bei der Verwendung von Jodpentoxyd für die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd können gewisse Schwierigkeiten dadurch auftreten, daß bei der thermischen Zersetzung der organischen Substanz Wasserstoff entsteht, der aus Jodpentoxyd Jod in Freiheit setzt, so daß bei der Jod-Endbestimmung Sauerstoff vorgetäuscht wird. UNTERZAUCHER[8] schlägt daher anstelle von Jodpentoxyd Anhydrojodsäure vor, die durch Wasserstoff nicht reduziert wird.

Bei einem störungsfreien Verlauf des Verfahrens müssen die Bestimmung des Kohlendioxyds und die Bestimmung des Jods zu gleichen Werten führen. Da nicht übereinstimmende Ergebnisse auf Fehler des Bestimmungsverfahrens hindeuten, bestimmten wir sowohl gravimetrisch das gebildete Kohlendioxyd als auch maßanalytisch das bei der Oxydation entstandene Jod, indem wir es mit Kaliumjodidwatte auffingen und es mit Thiosulfat titrierten.

Vorversuche ergaben, daß bei reinen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen mit beiden Endbestimmungen übereinstimmende Sauerstoffwerte

* Vortrag, gehalten von Dr. HOVERATH auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe „Analytische Chemie", am 24. Oktober 1958 in Marburg/Lahn.

erzielt wurden. Bei schwefelhaltigen organischen Substanzen traten jedoch unterschiedliche Ergebnisse auf. Schon UNTERZAUCHER[7] berichtete 1953 in Paris: „Substanzen mit hohem Schwefelgehalt und sehr kleinen Sauerstoffwerten ergeben zu hohe Sauerstoffzahlen und verursachen meist eine vorübergehende Störung der Apparatur, die sich durch längeres Leerlaufenlassen wieder beseitigen läßt."

Der Schwefel organischer Verbindungen setzt sich mit dem erhitzten Gasruß z.T. zu Schwefelkohlenstoff um, der durch Jodpentoxyd oder Anhydrojodsäure zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd oxydiert wird, wobei äquivalente Mengen Jod frei werden. Bei der maßanalytischen Endbestimmung nach UNTERZAUCHER werden demnach durch Schwefel Sauerstoffmengen vorgetäuscht.

Nachstehend sind die Reaktionsgleichungen der Sauerstoffumsetzung im Vergleich zu den Reaktionen, die bei Schwefel auftreten, angegeben:

Reaktionsschema für Sauerstoff

$$15\,O \xrightarrow{+\,15\,C} 15\,CO \xrightarrow{+\,2\,HJ_3O_8} H_2O + 15\,CO_2 + 3\,J_2$$

1 O (16 Gew.-Einheiten) entspricht gravimetrisch

$$1\,CO_2 = \boxed{44\,\text{Gew.-Einheiten}}$$

1 O entspricht maßanalytisch $\boxed{1/5\,J_2}$

Reaktionsschema für Schwefel

$$10\,S \xrightarrow{+\,5\,C} 5\,CS_2 \xrightarrow{+\,4\,HJ_3O_8} 2\,H_2O + 5\,CO_2 + 10\,SO_2 + 6J_2$$

1 S (32 Gew.-Einheiten) entspricht gravimetrisch $^1/_2\,CO_2 + 1\,SO_2$

$$22 + 64 = \boxed{86\,\text{Gew.-Einheiten}}$$

1 S entspricht maßanalytisch $\boxed{^3/_5\,J_2}$

Da bei der Sauerstoffbestimmung die gefundene Jodmenge bzw. Kohlendioxyd-Gewichtszunahme nur als durch Sauerstoff hervorgerufen berechnet wird, ergibt sich infolge der Schwefelreaktionen ein maßanalytisches Ergebnis, das 1,5mal größer ist als das gravimetrische. Aus diesem Befund kann im Idealfall sogar der wirkliche Sauerstoffgehalt berechnet werden, wie es das Beispiel der Tab. 1 zeigt. Hierbei ist allerdings Voraussetzung, daß im Verlauf der Sauerstoffbestimmung neben CS_2 kein COS gebildet wird, was nicht immer zutrifft.

Die durch Schwefel bedingten maßanalytischen und gravimetrischen Werte verhalten sich wie 3:2. Die Differenz Δ ist gleich 1; der durch Schwefel verursachte gravimetrische Wert ist gleich 2mal Δ, und der maßanalytische gleich 3mal Δ.

Wird z.B. bei einer Sauerstoff und Schwefel enthaltenden Substanz ein gravimetrischer Wert von 17% und ein maßanalytischer Wert von 22% gefunden, so ist die Differenz $\Delta = 5\%$. Demnach ist der durch

Schwefel verursachte Wert gravimetrisch $2 \times 5\% = 10\%$ und maßanalytisch $3 \times 5\% = 15\%$. Nach Abzug dieser durch Schwefel vorgetäuschten Sauerstoffwerte ergibt sich gravimetrisch wie maßanalytisch ein wirklicher Sauerstoffgehalt von 7%.

Tabelle 1

Einfluß des Schwefels auf das Ergebnis der Sauerstoffbestimmung

Ergebnisse durch:

Sauerstoff: gravimetrisch 44 (:44 = *1*) Schwefel: gravimetrisch 86 (:44 ≈ 2)
maßanalytisch 1/5 (:1/5 = *1*) maßanalytisch 3/5(:1/5 = 3)

Differenz Δ = 1

durch S verursacht: gravimetrisch = $2 \times \Delta$
maßanalytisch = $3 \times \Delta$

Beispiel zur Berechnung des Sauerstoffgehaltes trotz Fehler durch S im Idealfall:

gefundener Wert, gravimetrisch 17%; maßanalytisch = 22% ($\Delta = 5\%$)

— durch S verursacht, gravimetrisch $2 \times 5\% = 10\%$; maßanalytisch $3 \times 5\% = 15\%$

wirklicher Sauerstoffgehalt: 7% 7%

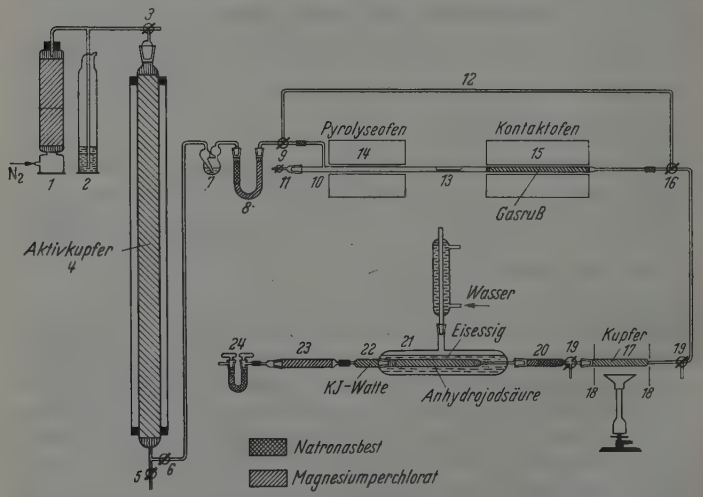


Abb. 1. Apparatur zur Sauerstoffbestimmung. *1* Reinigungsturm, *2* Überdruckventil, *3*, *9*, *16*, *19* Dreiwegehähne, *4* Kupferturm, *5* Einwegehahn, *6* Hahn zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit, *7* Blasenzähler, *8* Reinigungsrohr, *10* Reaktionsrohr, *11* Schliffhülse mit Hahn, *12* Strömungsumkehrleitung, *13* Schiffchen mit Substanz, *14* Pyrolyseofen, *15* Kontaktofen, *17* Quarzrohr mit Kupferdrahtstücken, *18* Asbestscheiben, *20* Natronasbestrohr, *21* Oxydationsrohr, *22* Jodabsorptionsrohr, *23* Trockenrohr, *24* Kohlendioxyd-Absorptionsrohr

Bei reinem Schwefel sind $50-70\%$ „Sauerstoff" vorgetäuscht worden. Um den durch Schwefel hervorgerufenen Fehler bei der Sauerstoffbestimmung auszuschalten, haben wir dem Vorschlag von Oita und

Conway[4] folgend vor das Oxydationsrohr ein Quarzrohr mit Kupferdrahtstücken geschaltet, die durch einen Bunsenbrenner erhitzt werden und die den Schwefel organischer Substanzen, z.B. auch des Schwefelkohlenstoffs binden.

Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche ergibt sich die in Abb. 1 dargestellte apparative Anordnung unserer Arbeitsweise, die einige Verbesserungen gegenüber den bisher gebräuchlichen Verfahren bietet.

Verfahrensweg

Der als Trägergas benutzte Stickstoff wird einer Bombe entnommen, zur Reinigung durch einen mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefüllten Turm (*1*) und anschließend über ein Überdruckventil (*2*) in einen senkrecht stehenden Kupferturm (*4*) geleitet, der nach den Angaben von Brauer[1] aufgebaut ist. Der so gereinigte Stickstoff soll weniger als $4 \cdot 10^{-5}$ % Sauerstoff enthalten. Die Hähne (*3*) und (*5*) am Kupferturm ermöglichen in einfacher Weise ein Reduzieren des oxydierten Kupfers. Zudem kann Hahn (*5*) noch zum Anschluß einer zweiten Sauerstoffbestimmungsapparatur verwandt werden.

Über Hahn (*6*) gelangt der Stickstoff durch einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenzähler (*7*) und durch ein mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefülltes U-Rohr (*8*) über den Dreiwegehahn (*9*) in das Reaktionsrohr (*10*). Das Reaktionsrohr — ein Quarzrohr von 8 mm Innendurchmesser — hat vorne einen Schliffkern und ist hinten zu einer 10 cm langen Capillare, die einen ausreichend großen Wärmeabfall gewährleistet, ausgezogen. Bis zur Capillare ist das Quarzrohr auf einer Länge von etwa 20 cm mit geperltem Gasruß gefüllt, der eine Korngröße von über 0,75 mm besitzt und beiderseits von Platindrahtnetzen begrenzt wird. Durch den elektrisch beheizten Ofen (*15*) wird der Gasruß auf eine Temperatur von 1120° C erhitzt. Das die Substanz enthaltende Schiffchen (*13*) wird in das Reaktionsrohr mitten zwischen beide Öfen (*14* und *15*) gebracht. Der Pyrolyseofen (*14*) wird während der Bestimmung automatisch über das Schiffchen bis an den Kontaktofen (*15*) herangeschoben. Der Schliffkern am vorderen Ende des Reaktionsrohres kann durch eine Schliffhülse mit Hahn (*11*) verschlossen werden. An das Capillarstück des Reaktionsrohres ist der Dreiwegehahn (*16*) angeschlossen. Dreiwegehahn (*9*) am Einleitungsstutzen des Reaktionsrohres und Dreiwegehahn (*16*) stehen durch die Strömungsumkehrleitung (*12*) in Verbindung. So besteht die Möglichkeit, den Stickstoffstrom beim Einführen des Schiffchens in das Reaktionsrohr in entgegengesetzte Richtung zu leiten.

Nach dem Dreiwegehahn (*16*) ist zur Bindung des Schwefels ein mit Kupferdrahtstücken gefülltes Quarzrohr (*17*), welches durch einen Bunsenbrenner erhitzt werden kann, geschaltet. Zur Abschirmung der Wärme dienen 2 Asbestscheiben (*18*). Die beiderseits des Kupferrohres angebrachten Dreiwegehähne (*19*) ermöglichen jederzeit eine Reduktion des verbrauchten Kupfers durch Wasserstoff. Die Reduktion wird täglich einmal vor Beginn der Analysen durchgeführt (5 min). Zur Absorption aller sauer reagierenden Bestandteile des durchströmenden Gases ist das Absorptionsrohr (*20*) mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefüllt.

Der Gasstrom wird anschließend durch eine 6 cm lange Capillare in das 20 cm lange mit Anhydrojodsäure gefüllte Oxydationsrohr (*21*) geleitet. Die Anhydrojodsäure ist an beiden Rohrenden durch Glaswolle begrenzt und wird auf etwa 118° C erwärmt. Der außen mit einem Heizdraht und Asbestwolle umwickelte und mit Eisessig gefüllte Glasmantel der Oxydationsvorrichtung besitzt an der oberen Seite einen Einfüllstutzen, auf dem ein Kühler steht, der das Verdampfen des während

des Versuchs fast siedenden Eisessigs verhindert. Als Kühler genügt auch ein etwas längeres Glasrohr mit Destillationsaufsatz. Das Oxydationsrohr ist mit Hilfe einer Schliffverbindung an das mit Kaliumjodidwatte gefüllte Jodabsorptionsrohr (*22*) angeschlossen. Dieses Absorptionsrohr wird mit trockener Kaliumjodidwatte gefüllt, und zwar wird die Watte am verjüngten Ende fest angedrückt, während sie bis zum Schliff zur besseren Jodabsorption und anschließenden Titration nur locker eingefüllt wird. Die Watte hält das im Oxydationsrohr freiwerdende Jod zurück, und nach Beendigung des Versuches wird das von der Watte aufgenommene Jod maßanalytisch bestimmt. Dem Jodabsorptionsrohr folgt ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Trockenrohr (*23*). Daran schließt sich das mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefüllte Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen (*24*) an, mit dem das bei der Oxydation des Kohlenoxyds durch Anhydrojodsäure gebildete Kohlendioxyd aufgefangen und gravimetrisch bestimmt wird.

Die gläserne Oxydationsvorrichtung, bestehend aus Capillare, Oxydationsrohr, Endschliff und äußerem Mantel, ist zu einem Stück verblasen. Der Endschliff ist dadurch unmittelbar von dem erhitzten Eisessig umgeben, wodurch eine einfache, schnelle und quantitative Überführung des Jods in das Jodabsorptionsrohr gewährleistet wird.

Die Verbindung des Schliffkerns des Jodabsorptionsrohres mit der heißen Schliffhülse des Oxydationsrohres ist vorsichtig und unter Drehen des Jodabsorptionsrohres herzustellen, da andernfalls die Schliffverbindung nach der Bestimmung nur schwer zu lösen ist oder sogar ein Springen des Oxydationsrohres erfolgen kann. Um solchen Schwierigkeiten vorzubeugen, haben wir den Normalschliffkern des Jodabsorptionsrohres durch Abschleifen etwas verkürzt.

Zur Herstellung der Kaliumjodidwatte werden 40 g Kaliumjodid in 250 ml Wasser gelöst und 100 g Watte hinzugegeben. Nach Aufsaugen der Lösung wird die Watte bei etwa 80° C bis zur vollständigen Trocknung in einem Vakuumtrockenschrank belassen. Die so vorbereitete Watte wird in einer dunklen Flasche aufbewahrt und reicht für mehrere hundert Analysen aus.

Nach Beendigung des Versuches wird die Watte mit einem dünnen Glasstäbchen oder Draht in Wasser gestoßen, und nach Ansäuern kann das Jod ohne weitere Vorbereitung mit Thiosulfat titriert werden, wobei die Watte mit einem Glasstab etwas auseinandergezerrt wird.

Die Dimensionen des Pyrolyse- und Kontaktofens wurden so gewählt, daß gleichzeitig zwei Reaktionsrohre durch einen Ofen erhitzt wurden, so daß in einem Arbeitsgang eine Doppelbestimmung mit zwei maßanalytischen und zwei gravimetrischen Ergebnissen durchgeführt werden konnten.

Unter diesen Arbeitsbedingungen können Fehler kaum unerkannt bleiben, ganz gleich, ob sie durch ein Störelement, wie es z. B. ursprünglich der Schwefel darstellte, oder durch Reduktion des Jodpentoxyds zu Jod durch Wasserstoff oder durch Faktoränderung der Thiosulfatlösung oder auch durch ein unbrauchbares Kohlendioxyd-Absorptionsrohr hervorgerufen werden.

Beleganalysen

Tab. 2 zeigt Beispiele für den Vorteil der gleichzeitig maßanalytischen und gravimetrischen Endbestimmung bei unbekannten Substanzen. Gegenübergestellt sind die Werte, die in der beschriebenen Apparatur mit und ohne Kupferschicht gefunden wurden. Die Beispiele lassen erkennen, daß bei beiden Anordnungen die gleichen Ergebnisse erhalten

werden, solange es sich um schwefelfreie Substanzen handelt, daß dagegen höhere und unterschiedliche Werte ohne Kupferschicht gefunden werden, sobald die Substanz Schwefel enthält. Außerdem ist aus Tab. 2 ersichtlich, daß die Art der Schwefelbindung Einfluß auf den gefundenen „Sauerstoffwert" hat. So wirkt sich z. B. die CSH-Bindung des Thionalids in der Seitenkette nicht so stark auf das Ergebnis aus wie die CS-Bindungen des Dimethylaminobenzylidenrhodanins oder des Thioharnstoffs. Wahrscheinlich beeinflußt auch die Menge des Wasserstoffs, die zur H_2S-Bildung beitragen kann, das Ergebnis.

Tabelle 2. *Sauerstoffgehalt organischer Substanzen*

Substanz	Summenformel	Prozent O theoretisch	Prozent O gefunden mit Cu-Schicht		Prozent O gefunden ohne Cu-Schicht	
			maßanalytisch	gravimetrisch	maßanalytisch	gravimetrisch
Hydroxydiphenyl .	$C_{12}H_{10}O$	9,40	9,32	9,34	9,40	9,44
Benzoesäure . . .	$C_7H_6O_2$	26,23	26,17	26,12	26,20	26,17
α-Benzildioxim. . .	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	13,33	13,40	13,38	13,33	13,36
p-Nitrophenylhydrazin	$C_6H_7O_2N_3$	20,90	20,88	20,87	20,90	20,95
Isatin.	$C_8H_5O_2N$	21,76	21,69	21,70	21,73	21,72
Thionalid	$C_{12}H_{11}ONS$	7,37	7,61	7,48	7,92	7,74
		—	*7,22*	*7,22*	*7,38*	*7,38*
Dimethylaminobenzylidenrhodanin .	$C_{12}H_{12}ON_2S_2$	6,06	6,63	6,53	8,44	8,01
			6,33	*6,33*	*7,15*	*7,15*
Thioharnstoff . . .	CH_4N_2S	—	0,47	0,74	7,70	4,62
			−0,07	*−0,07*	*−1,54*	*−1,54*

Die kursiv gedruckten Zahlen bei den schwefelhaltigen Substanzen in Tab. 2 stellen die nach Tab. 1 berechneten Werte dar. Sie lassen erkennen, daß die Rechnung bei Störungen nicht immer so glatt aufgeht, wie es an einem Idealfall gezeigt wurde; das Wichtigste jedoch ist, daß der Fehler in jedem Falle erkannt wird.

Weitere Versuche galten der Erprobung von Wasserstoff[2] anstelle von Stickstoff als Trägergas. Die apparative Anordnung wurde so gewählt, wie sie in Abb. 1 (S. 338) dargestellt ist, doch wurde statt Aktivkupfer ein Palladiumasbestkontakt bei 450° C zur Wasserstoffreinigung verwandt und das Kupferrohr (*17*) vor dem Oxydationsrohr entfernt.

Durch Wasserstoff wurde bei den meisten schwefelhaltigen Substanzen der durch Schwefel verursachte Fehler weitgehend ausgeschaltet. Jedoch konnten nicht immer einwandfreie Ergebnisse erzielt werden. So ergab die Analyse von Thioharnstoff bei maßanalytischer und gleichzeitig gravimetrischer Endbestimmung 2,83% bzw. 1,80% „Sauerstoff"; aus diesem Befund konnte nach Tab. 1 der wirkliche Sauerstoffgehalt von 0% errechnet werden. Also auch hier erweist sich bei unbekannten Substanzen der Vorteil der verschiedenartigen Endbestimmung.

Zusammenfassung

Für die direkte Sauerstoffbestimmung organischer Substanzen wurde das am einfachsten durchzuführende und wohl auch gebräuchlichste Verfahren von Schütze/Unterzaucher überprüft und für halbmikroanalytische Untersuchungen, wie sie in unserem Brennstoffchemischen Institut bei der Untersuchung von festen Brennstoffen üblich sind, weiterentwickelt. Einige apparative Verbesserungen ermöglichten insbesondere eine schnelle und quantitative Überführung des im Oxydationsrohr entstandenen Jods in das Absorptionsrohr.

Die gleichzeitig maßanalytisch und gravimetrisch erhaltenen Ergebnisse lassen bei auftretenden Unterschieden Fehler erkennen, die durch störende Elemente hervorgerufen werden, wie es am Beispiel des Schwefels gezeigt worden ist. Durch Schwefel verursachte Störungen werden durch Kupfer beseitigt.

Literatur

[1] Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (1954), S. 353. — [2] Bürger, K.: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 313; vgl. diese Z. **160**, 304 (1958). — [3] Fort, R.: Chim. analytique **39**, 319, 366 (1957).; vgl. diese Z. **161**, 377 (1958). — [4] Oita, I. J., u. H. S. Conway: Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954); vgl. diese Z. **145**, 356 (1955). — [5] Schütze, M.: diese Z. **118**, 245 (1939/40). — [6] Unterzaucher, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940). — [7] Unterzaucher, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 287. — [8] Unterzaucher, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 822; vgl. diese Z. **153**, 289 (1956). — [9] Zimmermann, W.: diese Z. **118**, 258 (1939/40).

Direktor Dr. Walter Radmacher, Ruhrkohlen-Beratung GmbH., Essen, Frau-Berta-Krupp-Straße 4

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin

Acetat- und Ammonium-Puffersysteme

Von

G. Gottschalk

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1959)

1. Einleitung

Zahlreiche Analysenmethoden aus dem Bereich der Gravimetrie, Titrimetrie und Photometrie und anderes mehr erfordern eine weitgehende Konstanz des p_H-Wertes im Bereich p_H 4 bis 11. Als Puffer für diesen p_H-Bereich haben sich die Zweikomponenten-Systeme

$$CH_3COONa/CH_3COOH$$

und

$$NH_4Cl/NH_3$$

bewährt, wobei man in einigen Fällen CH_3COONa oder NH_4Cl auch durch CH_3COONH_4 bzw. NH_4NO_3 ersetzen wird. Obwohl diese Puffersysteme im Rahmen analytischer Arbeiten sehr häufig verwendet werden, finden

sich in der Literatur nur vereinzelte Angaben über ihre allgemeinen Eigenschaften. Auch in den bekannten Tabellenwerken wie z. B. D'Ans-Lax „Taschenbuch" und Küster-Thiel-Fischbeck „Logarithmische Rechentafeln" werden diese Systeme nicht aufgeführt. In neuerer Zeit wird nur eine Tabelle des Acetatsystems nach Walpole bei K. Schwabe [„Fortschritte der p_H-Meßtechnik" (1958), S. 252] angegeben.

Neben den reinen Puffermischungen ist für den Analytiker auch der Einfluß etwa notwendiger Hilfskomplexbildner oder von Zusätzen organischer Lösungsmittel von großem praktischen Interesse.

In den meisten Fällen ist eine Pufferung bei einer Gesamtkonzentration von $c = 0{,}2$ m an Acetat- oder Ammoniumionen als ausreichend zu betrachten. Als Hilfskomplexbildner werden vorzugsweise Tartrat und Citrat herangezogen, deren Konzentrationen selten $c_P = 0{,}1$ m überschreiten werden. Unter den organischen Lösungsmitteln ist Äthanol am häufigsten zu finden, wobei ein etwa 50%iger Gehalt bei vielen Methoden vorgeschrieben ist.

Im folgenden werden Ergebnisse von p_H-Messungen an reinen wäßrigen Acetat- und Ammonium-Puffersystemen mit $c = 0{,}2$ m und an solchen Systemen mitgeteilt, die gleichzeitig 0,1 m an sekundärem Natriumtartrat bzw. tertiärem Natriumcitrat sind oder je 100 ml Lösung 50 ml Äthanol enthalten. Soweit es möglich ist, werden einfache Formeln angegeben oder abgeleitet, die den p_H-Wert als Funktion des Mischungsverhältnisses der Komponenten beschreiben.

Als Reagentien wurden verwendet:

2 n CH_3COOH (aus Eisessig p. a. Merck 60);
2 m CH_3COONa (aus $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ p. a. Merck 6267);
2 n NH_3 (NH_4OH, aus Ammoniak p. a. Merck 5432);
2 m NH_4Cl (aus NH_4Cl p. a. Merck 1145);
1 m $Na_2C_4H_4O_6$ (aus 2 Hydrat p. a. Merck 6664);
1 m $Na_3C_6H_5O_7$ (aus 5,5 Hydrat p. a. Merck 6436);
Äthanol p. a.
Entionisiertes Wasser (das aus einem Vorratsbehälter entnommene Wasser wurde in Anlehnung an die Arbeitsweise bei Durchführung von Analysen nicht ausgekocht).

Die Messungen wurden mit dem Präzisions-p_H-Meter p_H 35 der Firma Knick, Berlin-Zehlendorf, in Verbindung mit den Glaselektroden-Einstabmeßketten 401 NS (p_H 1 bis 8) bzw. HA 401 NS (p_H 8 bis 12) der Firma Ingold, Frankfurt (Main), durchgeführt. Die Meßzelle wurde durch einen Thermostaten auf $20{,}0 \pm 0{,}1°$ C gehalten.

Bei dem Ansatz der Lösungen wurden jeweils X ml 2 m Salzlösung und Y ml 2 n CH_3COOH bzw. 2 n NH_3-Lösung in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und nach etwaigem Zusatz von 10 ml 1 m Na-Tartrat- oder 10 ml 1 m Na-Citratlösung oder 50 ml Äthanol mit Wasser bis fast zur Marke aufgefüllt. Die Meßkolben wurden 15 min im Thermostaten belassen und sodann zur Marke aufgefüllt. Das Elektrodensystem und die Meßzelle wurden mehrmals mit Meßlösung abgespült; 2 min nach Füllen der Meßzelle wurde der Meßwert abgelesen. In jedem Fall ist $X + Y = 10{,}0$ ml, d. h. $c = 0{,}2$ m.

2. Das Acetat-Puffersystem

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 1 und Abb. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *p_H-Werte des Acetatpuffers für $c_{Ac} = 0{,}2$ m (20° C)*

2 m NaAc ml	2 n HAc ml	(I) ohne Zusätze	(II) 50 ml Äthanol	(III) $c_P = 0{,}1$ m an Na-Tartrat	(IV) $c_P = 0{,}1$ m an Na-Citrat
0	10,0	2,70 ± 0,02	3,26 ± 0,01	4,03 ± 0,04	4,70 ± 0,02
0,10	9,9	2,88 ± 0,04	3,71 ± 0,00	4,04 ± 0,04	4,71 ± 0,03
0,50	9,5	3,40 ± 0,01	4,31 ± 0,01	4,10 ± 0,02	4,74 ± 0,03
1,0	9,0	3,70 ± 0,01	4,62 ± 0,01	4,16 ± 0,04	4,80 ± 0,03
2,0	8,0	4,05 ± 0,00	4,96 ± 0,02	4,29 ± 0,02	4,90 ± 0,02
3,0	7,0	4,29 ± 0,01	5,19 ± 0,01	4,41 ± 0,01	5,01 ± 0,01
5,0	5,0	4,64 ± 0,00	5,55 ± 0,00	4,69 ± 0,01	5,26 ± 0,02
7,0	3,0	5,01 ± 0,01	5,91 ± 0,01	4,99 ± 0,01	5,59 ± 0,01
8,0	2,0	5,25 ± 0,02	6,16 ± 0,01	5,21 ± 0,01	5,82 ± 0,01
9,0	1,0	5,60 ± 0,01	6,49 ± 0,01	5,58 ± 0,01	6,16 ± 0,01
9,5	0,50	5,92 ± 0,01	6,81 ± 0,01	5,89 ± 0,00	6,47 ± 0,01
9,9	0,10	6,68 ± 0,02	7,52 ± 0,00	6,61 ± 0,01	7,08 ± 0,01
10,0	0	7,94 ± 0,07	8,60 ± 0,00	8,02 ± 0,03	7,66 ± 0,00

Die Daten der Grundlösungen (I) sind aus 4 und die der Lösungen mit Zusätzen aus je 2 Meßreihen gemittelt. Die Standardabweichung nach $s = \sqrt{\frac{\Sigma \gamma^2}{n-1}}$ ist angeführt. Für die reinen Lösungen der Zusätze wurde in Doppelmessungen gefunden:

50 ml Äthanol in 100 ml: $p_H = 6{,}75 \pm 0{,}00$
1 m $Na_2C_4H_4O_6$: $p_H = 8{,}07 \pm 0{,}00$
0,1 m $Na_2C_4H_4O_6$: $p_H = 7{,}71 \pm 0{,}00$
1 m $Na_3C_6H_5O_7$: $p_H = 7{,}30 \pm 0{,}00$
0,1 m $Na_3C_6H_5O_7$: $p_H = 7{,}69 \pm 0{,}00$

Nur die Daten innerhalb der Mischungsverhältnisse

$$2\text{n NaAc}: 2\text{n HAc} = 1:10 \text{ bis } 10:1$$

können als zuverlässige Pufferwerte angesprochen werden. Bei Mischungsverhältnissen außerhalb dieses Bereiches ist die Pufferkapazität bereits so klein, daß anwesende Salze, sofern sie zur Hydrolyse neigen, relativ starke Verschiebungen der p_H-Werte verursachen können.

Die p_H-Werte der reinen Pufferlösungen ergeben sich im oben angeführten Bereich als lineare Funktion von

$$\log \varkappa = \log \frac{c_{NaAc}}{c_{HAc}}$$

Aus den insgesamt $4 \cdot 7 = 28$ Meßdaten des reinen Puffersystems (I) erhält man durch Ausgleichsrechnung die Beziehung

$$p_H = 0{,}996 \log \varkappa + 4{,}640 \qquad (1)$$

mit einer Standardabweichung von $s = \pm 0{,}011$ p_H-Einheiten. Aus der Theorie folgt in 1. Näherung (Vereinfachung einer kubischen Gleichung in $[H^+]$):

$$p_H = \log \varkappa - \log K_s = \log \varkappa + 4{,}757 \qquad (2)$$

$(CH_3COOH\colon K_s = 1{,}752 \cdot 10^{-5}$ bei 20° C).

Die Unterschiede der nach Gl. (1) und (2) berechneten p_H-Werte können nicht auf Vernachlässigungen in den theoretischen Ansätzen

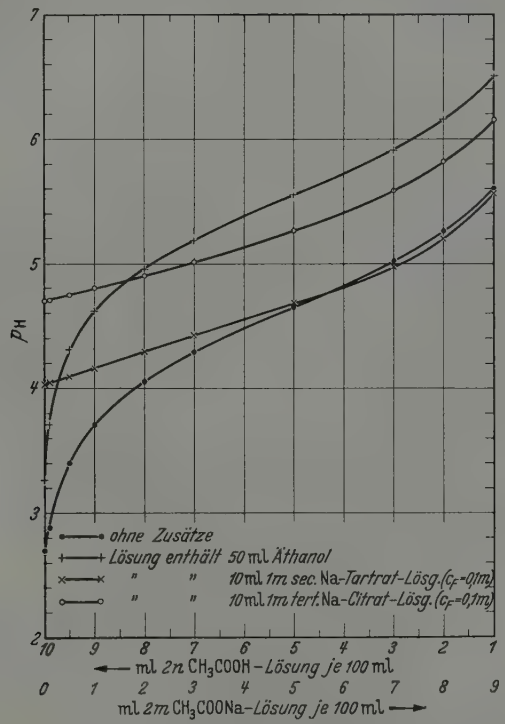

pH
ohne Zusätze
Lösung enthält 50 ml Äthanol
" " 10 ml 1m sec. Na-Tartrat-Lösg. (c_F=0,1m)
" " 10 ml 1m tert. Na-Citrat-Lösg. (c_F=0,1m)
ml 2n CH3COOH-Lösung je 100 ml
ml 2m CH3COONa-Lösung je 100 ml

Abb. 1. Acetatpuffer. $c_{Ac} = 0{,}2$ m; 20° C; 100 ml Lösung

zurückgeführt werden, sondern müssen als Sondereinflüsse (Aktivitätskoeffizienten usw.) eingestuft werden.

Für die Praxis erhält man auf mindestens $\pm 0{,}02$ p_H-Einheiten genaue Puffermischungen für 20° C im Bereich

$$\varkappa = 0{,}1 \text{ bis } 10$$

wenn man mit:

$$\boxed{p_H = \log \varkappa + 4{,}63} \qquad \text{bei } c_{Ac} = 0{,}2 \text{ m} \qquad (3)$$

$$\varkappa = 0{,}1 \text{ bis } 10$$

rechnet.

In Gegenwart von 50 ml Äthanol je 100 ml Lösung wird der p_H-Wert im Bereich von $\varkappa = 0{,}1$ bis 10 im Mittel um

$$+ (0{,}91 \pm 0{,}01)\ p_H\text{-Einheiten}$$

angehoben. Für das System II können auf mindestens $\pm 0{,}02$ p_H-Einheiten genaue Pufferlösungen aus

$$\boxed{p_H = \log \varkappa + 5{,}55} \qquad \text{bei } c_{Ac} = 0{,}2 \text{ m}, \quad 50 \text{ ml Äthanol je } 100 \text{ ml} \qquad (4)$$

$$\varkappa = 0{,}1 \text{ bis } 10$$

berechnet werden. Das Anheben der p_H-Werte durch Äthanol kann als eine Zurückdrängung der Dissoziation der Essigsäure gedeutet werden.

In Gegenwart einer Konzentration von $c_F = 0{,}1$ m an sekundärem Na-Tartrat erfahren die p_H-Werte für $\varkappa < 1$ eine entscheidende Änderung, die auf der Pufferwirkung des Na-Tartrates beruht. Somit stellt das System (III) bei $\varkappa < 1$ praktisch eine neue Reihe von Puffermischungen mit 3 Komponenten dar. Für $\varkappa = 1$ bis 20 wirkt sich der Tartrateinfluß nur unwesentlich auf den p_H-Wert aus; man kann p_H-Werte auf mindestens $\pm 0{,}06$ p_H-Einheiten aus der unveränderten Beziehung Gl. (3) berechnen.

Im Bereich $\varkappa = 0$ bis 2,5 kann der jeweilige p_H-Wert aus der folgenden empirischen Beziehung auf mindestens $\pm 0{,}02$ p_H-Einheiten genau erhalten werden.

$$\boxed{p_H = 1{,}32 \frac{\varkappa}{\varkappa + 1} + 4{,}05} \qquad \text{bei } c_{Ac} = 0{,}2 \text{ m} \qquad (5)$$

$$\varkappa = 0 \text{ bis } 2{,}5 \qquad c_F = 0{,}1 \text{ m an Na-Tartrat.}$$

Ähnlich wie bei Na-Tartrat liegen die Verhältnisse bei Na-Citrat, das eine noch stärkere Pufferwirkung besitzt. Für $\varkappa = 1$ bis 20 wird der p_H-Wert des reinen Acetatpuffers im Mittel um

$$+ (0{,}58 \pm 0{,}03)\ p_H\text{-Einheiten}$$

angehoben, so daß in diesem Bereich der p_H-Wert auf mindestens $\pm 0{,}04$ p_H-Einheiten genau aus

$$\boxed{p_H = \log \varkappa + 5{,}22} \qquad \text{bei } c_{Ac} = 0{,}2 \text{ m} \qquad (6)$$

$$\varkappa = 1 \text{ bis } 20 \qquad c_F = 0{,}1 \text{ m Na-Citrat.}$$

berechnet werden kann. Im Bereich $\varkappa = 0$ bis 1 folgt der auf $\pm 0{,}02$ p_H-Einheiten genaue Wert aus der empirischen Beziehung

$$\boxed{p_H = 1{,}12\,\frac{\varkappa}{\varkappa + 1} + 4{,}70} \qquad \text{bei } c_{Ac} = 0{,}2 \text{ m} \qquad (7)$$

$\varkappa = 0$ bis 1 $\qquad\qquad c_F = 0{,}1$ m Na-Citrat.

3. Das Ammonium-Puffersystem

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 2 und Abb. 2 (S. 348) zusammengefaßt. Im übrigen wurde wie im Acetat-Puffersystem verfahren.

Tabelle 2. *p_H-Werte des Ammoniumpuffers für $c_{Am} = 0{,}2$ m (20° C)*

2 m NH_4Cl ml	2 n NH_3 ml	(I) ohne Zusätze	(II) 50 ml Äthanol	(III) $c_F = 0{,}1$ m an Na-Tartrat	(IV) $c_F = 0{,}1$ m an Na-Citrat
0	10,0	11,60 ± 0,01	11,83 ± 0,00	11,50 ± 0,00	11,45 ± 0,07
0,10	9,9	11,38 ± 0,02	11,24 ± 0,00	11,39 ± 0,00	11,33 ± 0,05
0,50	9,5	10,82 ± 0,01	11,57 ± 0,01	10,99 ± 0,01	10,95 ± 0,04
1,0	9,0	10,51 ± 0,01	10,25 ± 0,01	10,67 ± 0,01	10,70 ± 0,01
2,0	8,0	10,18 ± 0,01	9,91 ± 0,01	10,30 ± 0,00	10,35 ± 0,01
3,0	7,0	9,94 ± 0,01	9,69 ± 0,00	10,08 ± 0,00	10,10 ± 0,01
5,0	5,0	9,58 ± 0,01	9,34 ± 0,01	9,70 ± 0,00	9,81 ± 0,02
7,0	3,0	9,21 ± 0,00	8,95 ± 0,00	9,31 ± 0,00	9,40 ± 0,03
8,0	2,0	8,96 ± 0,01	8,69 ± 0,00	9,02 ± 0,01	9,10 ± 0,01
9,0	1,0	8,61 ± 0,02	8,36 ± 0,01	8,68 ± 0,01	8,74 ± 0,01
9,5	0,50	8,25 ± 0,02	7,98 ± 0,01	8,41 ± 0,01	8,36 ± 0,01
9,9	0,10	7,44 ± 0,01	7,23 ± 0,01	7,47 ± 0,01	7,60 ± 0,00
10,0	0	5,41 ± 0,07	5,39 ± 0,10	6,51 ± 0,00	7,22 ± 0,01

Die p_H-Werte der reinen Pufferlösungen ergeben sich für $\varkappa = 0{,}1$ bis 10, wobei $\varkappa = c_{NH_4Cl} : c_{NH_3}$, aus den Meßdaten (Ausgleichsrechnung) zu:

$$p_H = -\,1{,}002 \cdot \log \varkappa + 9{,}583 \qquad (8)$$

mit einer Standardabweichung von $s = \pm 0{,}014$ p_H-Einheiten. Aus der Theorie folgt in 1. Näherung (Vereinfachung einer kubischen Gleichung in $[H^+]$)

$$p_H = -\left[\log \varkappa + \log \frac{K_W}{K_B}\right] = -\left[\log \varkappa - 9{,}412\right] \qquad (9)$$

($K_W = 6{,}81 \cdot 10^{-15}$ und $K_B = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$, bei 20° C).

Die Unterschiede zwischen Gl. (8) und (9) beruhen auf gleichen Ursachen wie bei dem Acetatpuffer. Für die Praxis erhält man auf mindestens $\pm 0{,}02$ p_H-Einheiten genaue Pufferwerte aus:

$$\boxed{p_H = -\log \varkappa + 9{,}58} \qquad \text{bei } c_{Am} = 0{,}2 \text{ m} \qquad (10)$$

$\varkappa = 0{,}1$ bis 10.

In Gegenwart von 50 ml Äthanol je 100 ml Lösung wird der p_H-Wert im Bereich von $\varkappa = 0{,}1$ bis 10 im Mittel um

$$-(0{,}26 \pm 0{,}01)\ p_H\text{-Einheiten}$$

erniedrigt. Für das System II können auf mindestens $\pm 0{,}02$ p_H-Einheiten genaue Pufferlösungen aus

$$\boxed{p_H = -\log \varkappa + 9{,}32} \qquad \text{bei } c_{Am} = 0{,}2 \text{ m} \qquad (11)$$

$\varkappa = 0{,}1$ bis 10 — 50 ml Äthanol je 100 ml

errechnet werden.

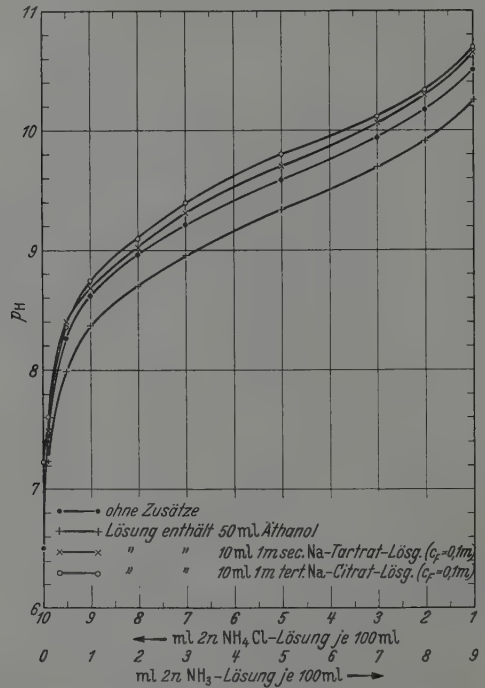


Abb. 2. Ammoniumpuffer. $c_{Am} = 0{,}2$ m; 20° C; 100 ml Lösung

Die Erniedrigung der p_H-Werte durch Äthanol kann als eine Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniaks gedeutet werden.

Oberhalb von p_H 8 ist der Einfluß von sekundärem Na-Tartrat bzw. tertiärem Na-Citrat nur relativ klein und wirkt sich in einer Erhöhung der p_H-Werte im Bereich $\varkappa = 0{,}1$ bis 10 um

$$+(0{,}11 \pm 0{,}03_6) \text{ bzw. } +(0{,}17 \pm 0{,}03_4)\ p_H\text{-Einheiten}$$

aus, so daß auf mindestens $\pm$ 0,04 p_H-Einheiten genaue p_H-Werte aus:

$$\boxed{p_H = -\log \varkappa + 9{,}69} \qquad \varkappa = 0{,}1 \text{ bis } 10 \qquad (12)$$

c_{Am} 0,2 m
c_F = 0,1 m Na-Tartrat

bzw.

$$\boxed{p_H = -\log \varkappa + 9{,}75} \qquad \varkappa = 0{,}1 \text{ bis } 10 \qquad (13)$$

c_{Am} 0,2 m
c_F = 0,1 m an Na-Citrat

berechnet werden können.

4. Einfluß der Konzentration

Nur in Sonderfällen wird es notwendig sein, die Puffer-„Grund-Konzentration" $c = 0{,}2$ m zu erhöhen. Bei einer Erhöhung werden die p_H-Werte geringfügig verschoben. Für $c = 1{,}0$ m ist im Bereich $\varkappa = 0{,}1$ bis 10 gefunden worden:

Acetatpuffer: Erniedrigung um $-$ (0,07 $\pm$ 0,03) p_H-Einheiten
Ammoniumpuffer: Erhöhung um $+$ (0,07 $\pm$ 0,02) p_H-Einheiten

Der Einfluß der Konzentration der Pufferkomponenten auf den p_H-Wert ist bei den meisten praktischen Anwendungen ohne Bedeutung, da eine p_H-Konstanz von $\pm$ 0,1 p_H-Einheiten fast immer ausreichend ist.

5. Einfluß der Salzkomponente

Während im Ammoniumpuffersystem NH_4Cl durch NH_4NO_3 oder CH_3COONH_4 ersetzt werden kann, ohne daß sich der p_H-Wert der jeweiligen Mischungen um mehr als 0,04 p_H-Einheiten ändert, beobachtet man im System CH_3COONH_4/CH_3COOH eine p_H-Verschiebung um $-$ (0,07 $\pm$ 0,02) p_H-Einheiten ($c_{Ac} = 0{,}2$ m), die ebenfalls zumeist vernachlässigt werden kann.

Bei Salzen starker Säuren, vorzugsweise Chloriden, Nitraten und Sulfaten, kann für $c_s \leqq 0{,}1$ m (Gesamtkonzentration) der Einfluß auf das Puffersystem vernachlässigt werden, wenn vor Zugabe der Pufferkomponenten mit Natronlauge bzw. Salzsäure auf p_H 4 bis 8 eingestellt worden ist.

Bei Anwesenheit von Phosphat, Arsenat, Borat und anderem mehr ist auch bei vorausgehender Neutralisation mit einer merklichen Änderung der Puffer-p_H-Werte zu rechnen, sofern deren Konzentration größer als 0,01 m ist.

6. Einfluß der Temperatur

Wegen der Vergrößerung der Dissoziation von CH_3COOH und NH_3 werden die p_H-Werte mit wachsender Temperatur ab- bzw. zunehmen. Die Zunahme wird durch Verdampfungsverluste an CH_3COOH oder

NH_3 teilweise kompensiert. Reproduzierbare Daten sind oberhalb von 50° C nur schwer zu erhalten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Acetatpuffer (1 : 1) nach 15 min Erhitzen auf 80° C und Erkalten der Lösung um weniger als 0,05 p_H-Einheiten geändert wird. Der Ammoniumpuffer soll nicht höher als auf 40° C erwärmt werden.

7. Beispiele praktischer Anwendungen

Der von G. Schwarzenbach[3] empfohlene *Puffer für komplexometrische Titrationen* im ammoniakalischen Bereich besitzt die Zusammensetzung:

70 g NH_4Cl + 570 ml konz. NH_3-Lösung (D 0,90) Wasser auf 1000 ml.

Von dieser Pufferlösung werden 2 ml je 100 ml Titrationsvolumen verwendet. Man errechnet:

		Pufferlösung	Titrationslösung
c_{NH_4Cl}	=	1,31 m	0,026 m
c_{NH_3}	=	8,23 n	0,165 n
c_{Am}	=	9,54 m	0,19 m

Nach Formel (10) folgt mit $\varkappa = 1{,}31 : 8{,}23 = 1 : 6{,}29$

$$p_H = 10{,}36.$$

Zur Vereinfachung etwaiger p_H-Berechnungen verwenden wir für den gleichen Zweck einen Puffer der Zusammensetzung

53,5 g $NH_4Cl \cong$ 1 Mol + 5 n NH_3-Lösung auf 1000 ml.

Es werden je 100 ml 5 ml zugegeben. Man errechnet:

		Pufferlösung	Titrationslösung
c_{NH_4Cl}	=	1,0 m	0,05 m
c_{NH_3}	=	5,0 n	0,25 n
c_{Am}	=	6,0 m	0,30 m

Nach Gl. (10) ergibt sich mit $\varkappa = 1 : 5{,}0$

$$p_H = 10{,}28.$$

Bei der Titration von 1 mMol Metall in 100 ml (maximale Menge bei Verwendung einer 10 ml Bürette und 0,1 m $Na_2[H_2Y]$) ändert sich das Verhältnis der Pufferkomponenten wegen der zusätzlichen Bildung von 2 mMol NH_4^+ und Verschwinden von 2 mMol NH_3 nach:

c'_{NH_4Cl}	= 0,07 m	$\varkappa = 0{,}07 : 0{,}23 = 1 : 3{,}29$
c'_{NH_3}	= 0,23 n	
c_{Am}	= 0,30 m	$p_H = 10{,}10$

Bei der *komplexometrischen Al-Bestimmung* durch Rücktitration mit $ZnSO_4$-Maßlösung gegen Dithizon (in TRI gelöst) wird in 50%iger äthanolischer Lösung gearbeitet. Wir verwenden als Puffer eine Mischung von 500 ml 2 n CH_3COOH- und 500 ml 2 n CH_3COONa-Lösung, von der 10 ml zugegeben werden. Nach Gl. (4) errechnet sich wegen $\varkappa = 1 : 1$

$$p_H = 5{,}55.$$

Da die Indikation auch bei $p_H = 4{,}0$ noch zuverlässig ist, sollte man in Gegenwart größerer Ca-Mengen besser bei $p_H = 4{,}5 - 4{,}7$ titrieren. Aus Gl. (4) folgt $\varkappa$ für $p_H = 4{,}5$ zu:

$$\varkappa = 1 : 11.$$

Ein geeigneter Puffer wäre eine Mischung von 100 ml 2 m CH_3COONa-Lösung mit 900 ml 2 n CH_3COOH, die einen p_H-Wert von

$$p_H = 4{,}60$$

ergibt.

Bei der *photometrischen Cu-Bestimmung* durch Extraktion des Cu-Komplexes mit Diäthyldithiocarbaminat (Na- oder Pb-Salz) mit Chlorkohlenwasserstoffen wird bei Anwesenheit von Tartrat oder Citrat sowie ÄDTA der p_H-Wert 8,0 bis 8,8 empfohlen[1,2]. Extrahiert man aus 25 ml wäßriger Phase, so sind zu etwa 5 ml Ausgangslösung 2,5 ml 1 m Na-Tartrat- oder Na-Citratlösung sowie 10 ml 0,25 m $Na_2[H_2Y]$-Lösung zuzusetzen. Nach Zugabe von 1 Tropfen 0,1%iger Kresolrotlösung wird solange 2 n NaOH-Lösung zugesetzt, bis die Gelbfärbung gerade verschwunden ist. Sodann werden 1 Tropfen 2 n Salzsäure und 5 ml Ammoniumpufferlösung zugegeben und mit Wasser auf 25 ml verdünnt.

Für die Berechnung der Pufferlösung sind die Beziehungen Gl. (12) oder (13) heranzuziehen. Man findet für $p_H = 8{,}5$

bei Tartrat	bei Citrat
$\log \varkappa = 1{,}19$	$\log \varkappa = 1{,}25$
$\varkappa = 15 : 1$	$\varkappa = 18 : 1$

Zweckmäßig verwendet man eine Pufferlösung der Zusammensetzung

53,5 g NH_4Cl ($\cong$ 1 Mol) + 50 ml 2 n NH_3-Lösung + Wasser auf 1000 ml

bei der $\varkappa = 10 : 1$ ist. Man erhält einen p_H-Wert der

$$p_H = 8{,}7$$

nicht übersteigt.

Zusammenfassung

Auf Grund praktischer p_H-Messungen und theoretischer Ansätze werden einfache Formeln zur Berechnung der in der analytischen Praxis häufig verwendeten Acetat- und Ammoniumpuffersysteme abgeleitet. Es wird gezeigt, daß die p_H-Werte der reinen Pufferlösungen in Gegenwart von 50% Äthanol, von sekundärem Natriumtartrat und von tertiärem Natriumcitrat entscheidende Änderungen erfahren können. Auf die Einflüsse der Pufferkonzentration, der Salzkomponenten und der Temperatur wird kurz hingewiesen. Die Verwendung der Formeln wird an einigen Beispielen erläutert.

Herrn cand. chem. E. Schwartz sei an dieser Stelle für die sorgfältige Durchführung der praktischen Versuche gedankt.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954); **144**, 165 (1955). — [2] Claassen, A., u. L. Bastings: diese Z. **153**, 30 (1956). — [3] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, Enke Verlag 1956.

Dr. G. Gottschalk in Fa. Osram GmbH, Berlin-Charlottenburg 2, Ernst-Reuter-Platz

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Chromatographische Trennung von Thioharnstoff und Thiouracil

Von

MARIA VIETTI-MICHELINA

(Eingegangen am 22. Januar 1959)

Bei dem Versuch, Thioharnstoff im Thiouracil nachzuweisen, ergibt die chromatographische Methode höchst befriedigende Resultate. Das Verfahren gestattet, die Gegenwart dieser beiden Substanzen zu erkennen, auch wenn sie nur in ganz kleinen Mengen vorhanden sind. Die Trennung kann auf Papier sowohl nach der aufsteigenden, als auch nach der absteigenden Methode vorgenommen werden. Im folgenden soll die von mir eingehaltene Arbeitsweise beschrieben werden, die sich sehr gut bewährt hat.

Auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1, ungefähr 3 cm von einem der beiden Enden entfernt, trägt man eine kleine Menge der Analysensubstanz auf, so daß sich ein Fleck von etwa 1 cm Durchmesser bildet. Dann taucht man den Streifenrand, in dessen Nähe der Fleck entstanden ist, in eines der unten angegebenen Eluierungsmittel. Nach ungefähr 5 Std, sobald die Flüssigkeitsfront eine Höhe von etwa 15 cm erreicht hat, trocknet man den Streifen und entwickelt mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung. An der Stelle des Thioharnstoffleckes erscheint sogleich eine intensive Braunfärbung. Das Thiouracil hingegen färbt sich erst nach einigen Stunden. Wenn man aber den Streifen im Woodschen Licht betrachtet, bemerkt man sofort einen dunklen Fleck an der Stelle des Thiouracils.

Tabelle

	R_f-Werte bei Anwendung der Lösungsmittelmischungen					
	A		B		C	
	aufsteigend	absteigend	aufsteigend	absteigend	aufsteigend	absteigend
Thioharnstoff	0,44	0,45	0,32	0,32	0,36	0,47
Thiouracil	0,58	0,58	0,13	0,08	0,50	0,62

Die geringste erkennbare Menge von Thioharnstoff beträgt 5 μg, die des Thiouracils 10 μg. Als Lösungsmittel kann man folgende Mischungen verwenden: A. n-Butanol–Eisessig–Wasser (5:1:4); B. n-Butanol-Ammoniak (D 0,888) (4:1) oder C. mit Wasser gesättigtes n-Butanol. (vgl. Tabelle).

Die absteigende Chromatographie ergibt ebenfalls vorzügliche Resultate, erfordert aber längere Zeit. Bei Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 und eines der obigen Eluierungsmittel, die für die aufsteigende Chromatographie angegeben sind, benötigt man ungefähr 15 Std. Alsdann kann der Streifen getrocknet und nach der für die aufsteigende Chromatographie empfohlenen Methode entwickelt werden.

Dr. Maria Vietti-Michelina, Institut für Warenkunde
Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Budapest

Die volumetrische Bestimmung von Phosphationen in Anwesenheit von Calcium- und anderen Metall-Ionen

Von
Elisabeth Bakács-Polgár

(Eingegangen am 26. Januar 1959)

Vor einigen Jahren[1] habe ich über ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Phosphationen durch direkte Titration mit Magnesiumsalzlösung berichtet, bei dem die Titration in einer 20—30%igen Äthanol enthaltenden, mit Ammoniumchlorid-Ammoniak auf p_H 10 gepufferten Lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator erfolgt. Der Niederschlag von $Mg\,NH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ beginnt etwa 1 min nach dem ersten Zusatz der Maßlösung auszufallen. Die weitere Fällung geschieht augenblicklich, und man kann im üblichen Tempo titrieren. Mit dem ersten überschüssigen Tropfen der Maßlösung bildet sich der Magnesiumkomplex des Indicators und die Farbe der Lösung schlägt von Blau nach Rötlichviolett um.

Das Bestimmungsverfahren wird durch viele Metalle, darunter die Erdalkalimetalle, Mg, Fe, Al usw. gestört. Es ist deshalb zur Bestimmung des Phosphatgehaltes natürlicher Phosphatmineralien und von Kunstdünger nur dann geeignet, wenn man die Störmetalle entweder abtrennt oder durch Komplexbildner maskiert. Ich wählte die letzte Arbeitsweise und fand für die Maskierung folgende Wege:

Calcium und Magnesium werden mit überschüssigem Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) in ihre Komplexe übergeführt, der ÄDTA-Überschuß wird durch genaue Titration mit $MgCl_2$-Maßlösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator beseitigt. Nach Zugabe von Äthanol werden die Phosphationen aus derselben Bürette mit $MgCl_2$-Maßlösung titriert. Mit der beginnenden Abscheidung des

Magnesiumammoniumphosphatniederschlages färbt sich die Lösung wieder blau und behält diese Farbe bis zum Äquivalenzpunkt.

Zur Maskierung von Eisen und Aluminium ist ÄDTA bei dem hier einzuhaltenden p_H-Wert 10 nicht geeignet. Kleine Mengen Eisen können nach Reduktion mit Ascorbinsäure zu Eisen(II) mit Kaliumcyanid komplex gebunden und damit unschädlich gemacht werden. Ist aber Eisen in größeren Mengen vorhanden, so führt diese einfache Methode nicht zum Erfolg. In diesem Falle und auch in Anwesenheit von Aluminium sind nach unseren Versuchen zwei Arbeitsweisen brauchbar, nämlich erstens eine Modifikation der bekannten Citratmethoden und zweitens die Maskierung der beiden Metalle mit 1,2-Diaminocyclohexantetraacetat (DCTA, Komplexon IV).

Bei dem ersten Verfahren wird das Phosphat in Anwesenheit von Citrat mit Magnesiamixtur gefällt. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung wird nach dem Neutralisieren mit einer gemessenen überschüssigen Menge 0,1 m ÄDTA-Lösung, außerdem mit Pufferlösung und Indicator versetzt und der unverbrauchte ÄDTA-Rest mit 0,1 m $MgCl_2$-Maßlösung zurücktitriert. Dann gibt man Äthanol zur austitrierten Lösung und titriert mit $MgCl_2$-Lösung weiter bis zum neuerlichen Farbumschlag Blau-Rötlichviolett. Die Menge der Phosphationen kann sowohl aus dem ÄDTA-Verbrauch (1. Titration) als auch aus dem Verbrauch an 0,1 m $MgCl_2$-Lösung (2. Titration) berechnet worden.

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate von Modellversuchen zeigen, daß in Anwesenheit kleiner Mengen an Begleitmetallen sowohl die ÄDTA-Differenztitration als auch die direkte $MgCl_2$-Titration verläßliche Phosphatwerte liefern. Sind aber Eisen, Aluminium und besonders Calcium in großen Mengen vorhanden, so ergeben sich bei der direkten Titration mit $MgCl_2$-Lösung merklich zu niedrige Resultate (Fehler -2 bis -3%). Das stimmt mit der alten Erfahrung überein, daß Magnesiumammoniumphosphat unter den Bedingungen der Citratmethode nicht ganz quantitativ gefällt wird. Der von der geringen Löslichkeit des Niederschlages herrührende Fehler wird bei der gravimetrischen Phosphatbestimmung durch die kleinen Mengen Eisen, Calcium und Aluminium kompensiert, die mitgefällt und mitgewogen werden. Die gravimetrischen Analysenergebnisse sind also im allgemeinen befriedigend. Die ÄDTA-Differenztitration liefert um ein geringes zu hohe, aber praktisch annehmbare Werte.

Ein Hauptnachteil der geschilderten Analysenmethode besteht darin, daß man den $Mg\,NH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Niederschlag abfiltrieren, waschen und dann wieder lösen muß. Die direkte Phosphattitration in der citrathaltigen Lösung ist nicht möglich, weil Magnesiumammoniumphosphat aus der citrathaltigen Lösung stark verzögert ausfällt.

Diese Verzögerung tritt nicht ein, wenn man an Stelle von Citrat das von R. Přibil[3] und A. Kőrös[2] in die Analyse eingeführte DCTA (Komplexon IV) als Komplexbildner anwendet.

Tabelle 1

Es wurden jeweils 5 ml 0,1 m $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung angewendet, die (im Mittel) 5,00 ml 0,1 m $MgCl_2$-Maßlösung verbrauchten. Die zugesetzten 7 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung verbrauchten (im Mittel) 7,05 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung

Zu 5 ml 0,1 m $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung zugefügte mg					Zur Rücktitration des ÄDTA-Überschusses verbrauchte Milliliter 0,1 m $MgCl_2$-Lösung A	Von PO_4^{3-}-Ionen verbrauchte ml 0,1 m $MgCl_2$-Maßlösung		Abweichung von dem Blindwert in Milliliter Δ ml	
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	F^-		aus der Differenz berechnet 7,05—A	bei der direkten Titration verbraucht	Bei Werten aus der Differenz berechnet	Bei direktem Verbrauch
0,40	0,24	0,90	2,76	0,95	2,03	5,02	5,00	+0,02	0,00
					2,00	5,05	5,03	+0,05	+0,03
					2,05	5,00	5,00	0,00	0,00
0,40	2,40	2,70	11,17	3,80	2,00	5,05	4,95	+0,05	−0,05
					2,00	5,05	4,93	+0,05	−0,07
					2,00	5,05	5,00	+0.05	−0,00
6,00	2,40	2,70	11,17	3,80	2,03	5,02	4,85	+0,02	−0,15
					2,00	5,05	4,88	+0,05	−0,12
					1,98	5,07	4,92	+0,07	−0,08
10,00	1,20	1,35	5,58	1,90	2,00	5,05	4,88	+0,05	−0,12
					2,00	5,05	4,92	+0,05	−0,08
					1,98	5,07	4,90	+0,07	−0,10
20,00	2,40	2,70	11,17	3,80	2,00	5,05	4,87	+0,05	−0,13
					2,00	5,05	4,88	+0,05	−0,12
					1,95	5,10	4,93	+0,10	−0,07

Die zu untersuchende Lösung wird zur Maskierung des Eisens und des Aluminiums mit überschüssiger 0,1 m DCTA-Lösung versetzt. Das p_H-Optimum zur Bildung der Fe- und Al-Komplexe liegt im Bereich 2—3. Nach dem Aufkochen und Abkühlen wird die zu untersuchende Lösung zur Maskierung der Erdalkalimetalle mit überschüssiger 0,1 m ÄDTA-Lösung, dann mit Pufferlösung und Indicator versetzt. Die Überschüsse an DCTA und ÄDTA werden durch Titration mit $MgCl_2$-Maßlösung gebunden. Schließlich wird Alkohol hinzugefügt und die Phosphationen werden mit einer $MgCl_2$- Maßlösung titriert.

Wie Tab. 2 (S. 356) zeigt, stören auch verhältnismäßig große Mengen von Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und Eisenionen die Phosphatbestimmung nicht. Auch Fluorionen stören nicht, wenn Aluminium abwesend ist. In Anwesenheit kleiner Mengen Fluorion ist Aluminium zulässig. Überwiegt dagegen die Fluoridmenge gegenüber der Aluminium-

menge, so spricht der Eriochromschwarz T-Indicator nicht mehr verläßlich an. Beim Zurücktitrieren des ÄDTA- und DCTA-Überschusses funktioniert er noch tadellos, aber bei der folgenden Titration der Phosphationen mit $MgCl_2$-Lösung ergibt sich kein brauchbarer Farbumschlag mehr.

Bei dem geschilderten Verfahren kann man auch auf ÄDTA verzichten und ausschließlich DCTA als Komplexbildner anwenden.

Tabelle 2

Zu 5 ml 0,1 m $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung zugefügte Milligramm					DCTA-Lösung zugefügt Milliliter	ÄDTA-Lösung zugefügt Milliliter	Von PO_4^{3-}-Ionen verbrauchte Milliliter 0,1 m $MgCl_2^-$ Maßlösung
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe_2^+	F^-			
20,0	1,2	1,8	5,58	0	3	6	4,98
							5,00
20 0	1,2	2,7	11,17	0	4	6	5,00
							5,00
20,0	2,4	0	11,17	3,8	3	6	5.00
							4,98
20,0	2,4	0,45	11,17	0,95	3	6	5,03
							5,00
20,0	2,4	2,7	11,17	0,95	4	6	5,02
							5,00
20,0	2,4	0,45	11,17	3,8	3	6	unbestimmbar

Tabelle 3

Rohphosphat Muster	P_2O_5%			% Abweichung gegenüber den gravimetrischen Werten	
	1. Verfahren	2. Verfahren	Gravimetrisch	1. Verfahren	2. Verfahren
Gaffsa	29,71	29,59	29,38	+ 1,13	+ 0,71
Kola	39,69	40,08	39,8	— 0,28	+ 0,70
Israel	34,02	33,88	33,7	+ 0,95	+ 0,53

Tab. 3 enthält die Ergebnisse der Untersuchung von drei Rohphosphaten nach den beschriebenen zwei Verfahren. Die Proben sind mit Schwefel- und Salpetersäure in Lösung gebracht worden. Als Vergleichsmethode dient die gravimetrische Methode der Phosphatbestimmung nach Winkler[4] und Woy[5]. Besonders die nach dem zweiten volumetrischen Verfahren erhaltenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung.

Arbeitsvorschriften

Reagentien

0,1 m $MgCl_2$-Maßlösung wird aus MgO mit Salzsäure hergestellt. Der Titer wird komplexometrisch bestimmt.

Pufferlösung. 50 g NH_4Cl + 400 ml konz. NH_4OH-Lösung werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

Ammoniakalische Ammoniumcitratlösung. 20 g krist. Citronensäure werden in einem 200 ml-Meßkolben in 100 ml Wasser gelöst; unter Kühlen werden 70 ml Ammoniak (D 0,91) in kleinen Teilen hinzugefügt. Die ausgekühlte Lösung wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Magnesiamixtur. In einem 200 ml-Meßkolben werden 11 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und 14 g NH_4Cl in 50 ml Ammoniak (D 0,96) gelöst; die Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man läßt die Lösung vor dem Gebrauch einen Tag stehen und filtriert sie dann.

Weiter werden gebraucht *0,1 m ÄDTA-Lösung*, *0,1 m DCTA-Lösung* und der *Eriochromschwarz T-Indicator.*

Bestimmung

1. Citratverfahren. Man bringt die zu untersuchende saure Lösung in einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben (Titrierkolben) und neutralisiert mit 10%igem Ammoniak bis zur leichten Trübung. Hierauf versetzt man mit 10 ml ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung, wobei sich die Lösung sofort, nach kurzer Wartezeit oder nach schwachem Erwärmen, klären muß.

Die Fällung des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Niederschlages erfolgt durch Zugabe von 5 ml Magnesiamixtur unter mehrfachem Umschütteln. Nach ungefähr einer Stunde Wartezeit wird dekantiert, filtriert und mit ungefähr 50 ml 1%iger NH_4OH-Lösung gewaschen. Der Niederschlag wird mit 10 ml 1 n Salzsäure vom Filter in den Kolben gespült, in dem er ursprünglich gefällt worden ist. Man neutralisiert zuerst mit konz., dann mit 10%igem Ammoniak gegen Methylorange als Indicator (möglichst nicht bis zur Trübung) und versetzt die Mischung mit einer gemessenen überschüssigen Menge 0,1 m ÄDTA-Lösung (etwa 7 ml bei den Mengenverhältnissen der Tab. 2). Nachdem man noch 1 ml Pufferlösung und Indicatorlösung hinzugesetzt hat, wird der ÄDTA-Überschuß mit 0,1 m $MgCl_2$-Maßlösung zurücktitriert. Man fügt nun Alkohol zu und titriert die Phosphationen mit $MgCl_2$-Maßlösung weiter bis zum Farbumschlag. Der Phosphatgehalt ist zweckmäßig aus der Differenz von ÄDTA-Zusatz und dem ersten $MgCl_2$-Verbrauch zu berechnen.

2. DCTA-Verfahren. Man neutralisiert die zu untersuchende Lösung wie oben mit Ammoniak bis zur leichten Trübung, aber ohne daß die Farbe von Methylorange in Gelb umschlägt, also nicht bis p_H 3. (Das p_H-Gebiet zwischen 2—3 ist das vorteilhafteste zur Bildung der Al- und Fe-Komplexe.) Dann wird die Lösung zur Bindung des Eisens und des Aluminiums mit überschüssigem DCTA versetzt. Die Lösung wird aufgekocht und nach der Abkühlung zur Bindung des Calciums und Magnesiums mit ebenfalls überschüssigem ÄDTA, ferner mit 1 ml Pufferlösung und Indicator versetzt. Die Überschüsse der Komplexbildner werden durch Titration mit $MgCl_2$-Maßlösung gebunden. Nachdem man etwa 5 ml Alkohol hinzugefügt hat, werden die Phosphationen bis zur rötlichvioletten Färbung titriert. Die Bildung des ersten Niederschlages beansprucht ungefähr 10—15 sec. Der Übergang ist recht scharf. Das ganze Verfahren ist in einigen Minuten durchzuführen.

Zur Analyse von Rohphosphaten versetzt man etwa 0,1 g der Probe mit 5 ml konz. Schwefelsäure + 1 ml konz. Salpetersäure und spült nach 10—15 min langer Einwirkung in einen 100 ml-Meßkolben. Nachdem sich der $CaSO_4$-Niederschlag abgesetzt hat, werden von der klaren Lösung 10 ml in der oben geschilderten Weise untersucht. Das Versetzen mit Schwefelsäure ist vorteilhaft, weil so der größte Teil des Calciums aus der Mischung entfernt wird.

Zusammenfassung

Nach den durchgeführten Versuchen können Phosphationen in Gegenwart von Ca^{2+}-, Mg^{2+}-, Fe^{3+}-, Al^{3+}- und F^--Ionen folgendermaßen volumetrisch bestimmt werden:

1. Der $MgNH_4PO_4$-Niederschlag wird in Gegenwart von ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung gefällt, filtriert, in der üblichen Weise ausgewaschen und dann in Salzsäure gelöst. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Zugabe von ÄDTA-Lösung wird mit NH_4Cl-NH_4OH auf p_H 10 eingestellt und das überschüssige ÄDTA in Gegenwart von Eriochromschwarz T als Indicator mit $MgCl_2$-Lösung titriert. Nach Erreichen des Endpunktes gibt man zur Lösung Alkohol und läßt aus der Bürette einige weitere Milliliter $MgCl_2$-Maßlösung zufließen. In weniger als einer Minute beginnt die Abscheidung von Magnesiumammoniumphosphat, worauf die Titration im üblichen Tempo bis zum neuen Farbumschlag durchgeführt werden kann.

2. Die Phosphatlösung wird auf p_H 2—3 gebracht und kurze Zeit mit einer DCTA-(Komplexon IV-) Lösung gekocht. Nach dem Abkühlen wird sie mit ÄDTA-Lösung, NH_4Cl—NH_4OH-Pufferlösung (p_H 10) und Eriochromschwarz T als Indicator versetzt. Dann wird der Überschuß der Komplexbildner mit $MgCl_2$-Maßlösung titriert. Nachdem der Endpunkt erreicht worden ist, gibt man zur Lösung Alkohol und einige Milliliter $MgCl_2$-Maßlösung, wartet die Bildung der ersten Anteile des $MgNH_4PO_4$-Niederschlages ab und titriert dann bis zum Farbumschlag im üblichen Tempo weiter.

Ich möchte Herrn Professor Dr. Ladislaus Szekeres auch an dieser Stelle sehr dafür danken, daß er meine Aufmerksamkeit auf die hier behandelte Frage gelenkt und meine Arbeit mit seinem Interesse und seinen wertvollen Ratschlägen gefördert hat. Herrn Adjunkt Andreas Kőrös danke ich für das freundlicherweise zur Verfügung gestellte Komplexon IV-Muster. Der Assistentin Frau Ildiko Csiky bin ich für ihre mit der Durchführung der Experimente geleistete wertvolle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Bakács-Polgár, E.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 229 (1954); vgl. diese Z. **147**, 123 (1955). — [2] Kőrös, E., u. I. Poczók: Magyar Kemiai Folyóirat **64**, 250 (1958). — [3] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 162 (1955); Šír, Z., u. R. Přibil: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 871 (1955); vgl. diese Z. **149**, 135, 136 (1956). — [4] Winkler, L.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Stuttgart (1931). Ferdinand Enke Verlag S. 145, 146. — [5] Woy, R.: Chemiker-Ztg. **21**, 441, 469 (1897). — Vgl. Treadwell, F. P.: Lehrbuch d. analyt. Chemie, **11**. Aufl., Bd. II., S. 372.

Dr. E. Bakács-Polgár, Budapest I, Mikó u. 3 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zum Tüpfelnachweis von Aminen und deren Salzen verwendet F. E. Crane jr.[1] die Umsetzung des Probetropfens auf einer Tüpfelplatte bei p_H 3 mit einem Tropfen einer 6%igen *Natriumtetraphenyloboratlösung*. Die Erfassungsgrenze ist bei den primären Aminen mit etwa 2,5 μg größer als bei den quartären Aminen mit etwa 0,4 μg. Die Grenzkonzentrationen liegen zwischen 1 : 1000 und 1 : 100000. Der Amin-Nachweis wird durch Kationen, die mit dem Tetraphenyloborat-Anion unlösliche Verbindungen bilden (z. B. K^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+, Rb^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}), gestört. Auch Oxoniumsalze wie S-Benzalthiuronium-, Triphenylsulfonium- und Tetraphenylarsoniumchlorid lassen sich mit Tetraphenyloborat als unlösliche Salze nachweisen. — *Ausführung.* Man löst zunächst 2 g Natriumtetraphenyloborat in 33,3 ml Wasser, behandelt mit Aluminiumoxyd[2] und filtriert. Die Probe wird in Essig- oder Mineralsäure gelöst und mit verd. Natronlauge auf den p_H-Wert 3 eingestellt. 1 Tropfen dieser Lösung wird auf eine schwarze Tüpfelplatte gebracht. Man setzt 1 Tropfen einer 3—7%igen, wäßrigen, wie oben gereinigten Reagenslösung zu und erkennt am Auftreten einer weißen Trübung oder Fällung die Anwesenheit eines Amines.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1426—1429 (1958). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA). — [2] Gloss, G. H., u. B. Olson: Chemist-Analyst **43**, 81 (1954).

Klaus Brodersen

Zur Bestimmung des Formaldehyds und der Polyoxymethylene in Formalin ermittelt Z. Bellen[1] ihre Summe durch Oxydation mit Hypojodit (wobei die polymeren Verbindungen quantitativ depolymerisiert werden) und den Formaldehyd gesondert durch Fällung mit Dimedon und Titration des Fällungsproduktes mit Natronlauge. — *Arbeitsweise. Summe von Mono- und Polymeren.* Eine insgesamt 20—40 mg Substanz enthaltende Probenmenge verdünnt man mit 10 ml Wasser, fügt 50 ml 0,1 n Jodlösung und 50 ml 1 n Natronlauge hinzu, läßt mit einem Schliffstopfen verschlossen 10 min im Dunkeln stehen, versetzt danach mit 55 ml 1 n Schwefelsäure und titriert den freigesetzten Jodüberschuß gegen Stärke als Indicator mit 0,1 n Thiosulfatlösung. — *Monomerer Formaldehyd.* Zu einer 7,5 bis 12 mg Formaldehyd enthaltenden Probenmenge fügt man 50 ml wäßrige Dimedonlösung und 70 ml Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 4,6, verschließt mit einem Schliffstopfen und läßt unter gelegentlichem Umschütteln 3 Std stehen. Den hierbei entstandenen Niederschlag saugt man auf einer G4-Glasfritte ab, wäscht 10mal mit 5 ml kaltem Wasser, löst in Alkohol (wobei daruntergemengtes Polyoxymethylen ungelöst bleibt) und titriert mit 0,1 n Natronlauge entweder bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein oder, falls der Umschlag unscharf sein sollte, potentiometrisch.

[1] Chim. analytique **40**, 250—252 (1958). Inst. allg. Chem., Warschau (Polen).

F. Neumann

Ketone. J. Sherma und W. Rieman III[1] beschreiben in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] das Verhalten und die *Trennmöglichkeit höherer Ketone in Ionenaustauschersäulen* bei Elution mit Methanol, Äthanol, Essigsäure, Propanol-2 und

Tetraäthylammoniumbromid. Als Beweis für die Anwendbarkeit der Methode wird die Trennung von *Methyl-isobutyl-*, *Methyl-n-butyl-*, *Methyl-n-amyl-*, *Methyl-n-hexyl-*, *Methyl-n-heptyl-*, *Methyl-n-octyl-* und *Methyl-n-nonylketon* beschrieben. Die Trennung wird in einer Säule von 54,5 cm × 2,28 cm² durchgeführt, die mit Dowex-50-X 8 (200—400 mesh, in der Wasserstoffionenform) gefüllt ist. Als Elutionsmittel dienen mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,28 cm/min wäßrige Methanollösungen verschiedener Molarität (1, 5, 8 und 16 m). Die letzte Komponente ist nach 940 ml eluiert. Von den einzelnen Ketonen sind die Verteilungsverhältnisse C für die verschiedenen Elutionsmittel an den Austauschern Dowex-50-X 8 (Wasserstoffionenform) und Dowex-1-X 8 (Bromidform) angegeben. Die Diagramme, die log C als Funktion der Molarität des Elutionsmittels enthalten, lassen erkennen, daß lineare Beziehungen zwischen den beiden Größen nur in begrenzten Intervallen bestehen. Die Steigung der Linien nimmt vom Methanol zum Propanol-2 zu. Mit zunehmender Kohlenstoffzahl des Elutionsmittels nehmen die Unterschiede in dem Verteilungsverhältnis für die einzelnen Ketone zu. — Die Essigsäure enthaltenden Fraktionen (etwa je 5 ml) wurden mit 5,0 ml 0,1 n Natriumdichromatlösung in konz. Schwefelsäure gemischt, mit 25 ml dest. Wasser verdünnt und die Extinktion der entstehenden Chrom(III)-lösung gemessen[3]. Die alkoholhaltigen Fraktionen wurden mit der abgeänderten Methode von H. Roe und J. Mitchell[4] geprüft.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 134—140 (1958). Rutgers, Univ., New Brunswick, N.J. (USA). — [2] Sargent, R., u. W. Riemann III: J. Phys. Chem. **61**, 354 (1957). — Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 408 (1957); **18**, 197 (1958); vgl. diese Z. **162**, 364; **164**, 420; **164**, 455 (1958). — Breyer, A., u. W. Riemann III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 204 (1958); vgl. diese Z. **164**, 420 (1958). — Sherma, J., u. W. Riemann III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 214 (1958); vgl. diese Z. **164**, 454 (1958). — [3] Sargent, R., u. W. Riemann III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 381 (1956); vgl. diese Z. **154**, 299 (1957). — [4] Analyt. Chemistry **23**, 1758 (1951); vgl. diese Z. **138**, 142 (1953). D. Jentzsch

Zur colorimetrischen Bestimmung von Carbonsäurederivaten als Hydroxamsäuren haben V. Goldenberg und P. E. Spoerri[1] den Einfluß der Substituenten auf die Hydroxamsäurebildung der Monocarbonsäurederivate näher untersucht. Bekanntlich reagieren Carbonsäurederivate mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung unter Bildung von Hydroxamsäuren, die anschließend in saurer Lösung nach Reaktion mit Eisen(III) colorimetrisch bestimmt werden können. Die Hydroxamsäurebildung ist bei Monocarbonsäurederivaten neben vielen anderen Faktoren (Reaktionstemperatur, p_H-Wert, Konzentration der Reaktionspartner) ganz entscheidend von der Art und Stellung der Substituenten abhängig. Unter gleichen Reaktionsbedingungen läßt sich z. B. bei Benzoesäureestern mit großen (sterische Hinderung) oder Elektronen-abgebenden (nucleophiler Reaktionsmechanismus) Gruppen eine abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit beobachten. Bei Monocarbonsäureamiden (z. B. Formamid) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wenn an Stelle der Wasserstoffatome Alkyl- oder Phenylgruppen in das Molekül eingeführt werden. α-Substituierte aliphatische Carbonsäureester reagieren innerhalb von 2 min mit Hydroxylamin unter Bildung der entsprechenden Hydroxamsäuren, für eine quantitative Auswertung muß jedoch der Hypochromeffekt der jeweiligen Substituenten berücksichtigt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1327—1330 (1958). Hillside Hosp., Glen Oaks, und Polytechn. Inst. Brooklyn, N.Y. (USA). K. Machner

Zur Bestimmung von Trichloräthanol(I) und Trichloressigsäure(II) im Harn von Werktätigen, die mit Trichloräthylen arbeiten, verwenden Z. Bardoděj und M. Krivucová[1] das Verfahren von J. Kubis und N. Lišková[2] mit einigen Abände-

rungen. Die Methode von T. A. Seto und M. O. Schultze[3] gibt nach Versuchen der Verff. keine reproduzierbaren Resultate und ist zeitraubend. — *Ausführung.* a) Bestimmung *der Summe von I und II.* Man versetzt 0,3 ml Harn im Probierglas mit 0,7 ml Chromatgemisch (12 g $K_2Cr_2O_7$ + 20 ml H_2O + 80 ml konz. Schwefelsäure) und taucht das Probierglas 5 min lang in Wasser von 70° C (nach dem Herausholen vom Wasserbade soll die Lösung braunrot bis höchstens braungrün gefärbt sein; bei rein grüner Färbung muß die Probe mit entsprechend verdünntem Harn wiederholt werden). Nach dem Abkühlen mit kaltem Wasser mischt man mit 6 ml 20%iger NaOH-Lösung, fügt sofort 7 ml reines Pyridin hinzu, mischt, erwärmt erneut 15 min im Wasserbade auf 70° C und kühlt dann ab. 5 ml der Pyridinschicht werden mit 2 ml dest. Wasser geklärt und dann in einer 1 cm-Küvette des Pulfrich-Photometers mit Filter S 53 gemessen. Der abgelesene Wert E_1 entspricht der Summe der im Harn ursprünglich vorhandenen und der aus I entstandenen Trichloressigsäure. — b) *Die ursprünglich vorhandene Trichloressigsäure* bestimmt man völlig analog, jedoch mit dem Unterschied, daß man statt des Chromatgemisches nur Schwefelsäure (20 ml H_2O + 80 ml konz. H_2SO_4) benutzt (Extinktion E_2). — Aus der Differenz $E_1 - E_2$ wird die Extinktion E berechnet, die I entspricht. Die Eichkurve muß nur für II experimentell aufgestellt werden; aus dieser kann die Eichkurve für I auf Grund der Proportionalität der Molekulargewichte rechnerisch ermittelt werden. Die Stabilität der hervorgerufenen Färbung bei den colorimetrischen Messungen ist ausreichend (30 min).

[1] Čsl. Hyg. **3**, 268—272 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mediz. Fak., Univ. Prag (ČSR). — [2] Bratislav. lek. listy, **36**, 153 (1956). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 1625 (1956); vgl. diese Z. **157**, 309 (1957). M. Hřivnáč

Die papierchromatographischen R_f-Werte der halogenierten Essig- und Propionsäuren teilen J. W. Chittum, T. A. Gustin, R. L. McGuire und J. T. Sweeney[1] mit. *Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure* lassen sich gut voneinander trennen (R_f-Werte 0,08, 0,14, 0,26, 0,46). Das gleiche gilt für Essigsäure und die *3 Bromessigsäuren* (R_f-Werte 0,08, 0,03, 0,14, 0,27). Demgegenüber lassen sich *2- und 3-Chlorpropionsäure* (0,23, 0,19), sowie *2- und 3-Brompropionsäure* (0,25, 0,20) nicht auflösen. Die Meßergebnisse sind denen anderer Autoren gegenübergestellt[2]. — *Arbeitsweise.* Die Säuren wurden in Wasser oder Aceton gelöst, mit dem gleichen Volumen von konz. Ammoniak behandelt und sofort wurde 1 μl (etwa 40—80 μg jeder Säure enthaltend) auf das Papier (Whatman Nr. 1) aufgetragen. Im übrigen wurde nach R. L. Reid und M. Lederer[3] gearbeitet. Als Laufmittel diente Butanol-1, gesätt. mit 1,5 n wäßrigem Ammoniak. Zum Besprühen wurde eine 0,04%ige (Gewicht/Volumen) Lösung von Bromkresolpurpur in einer 1:5-Verdünnung (Volumen/Volumen) mit 35—40%igem Formalin in Äthanol (p_H-Wert der Lösung auf 5,0 eingestellt) verwendet. Wenn nach dem Bedampfen mit Ammoniak die Flecken sichtbar waren, wurden sie sofort gekennzeichnet. Die Arbeitstemperatur betrug 25,0 ± 0,1° C.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1213—1214 (1958). College of Wooster, Ohio (USA). — [2] Hashmi, M. H., u. C. F. Cullis: Anal. chim. Acta **14**, 336 (1956); vgl. diese Z. **153**, 307 (1956). — Long, A. G., J. R. Quayle, u. R. J. Stedman: J. chem. Soc. (London) **1951**, 2197; vgl. diese Z. **155**, 298 (1957). — [3] Biochemic. J. **50**, 60 (1952); vgl. diese Z. **158**, 319 (1957). D. Jentzsch

Die Methode zur Bestimmung von Äpfelsäure von A. E. Goodban und J. B. Stark[1] läßt sich auch auf Ahornsirup anwenden, wenn man nach C. O. Willits W. P. Sholette und J. C. Underwood[2] die störenden Säuren und Zucker mit Ionenaustauschern entfernt. — *Arbeitsweise.* 10 ml Ahornsirup werden in einem 100 ml-Meßkolben genau gewogen und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Davon

werden 15 ml auf die Austauschersäule gegeben. Diese wird wie folgt bereitet: Aus Dowex 50 wird eine Aufschwemmung hergestellt, von der 10 ml in ein Glasrohr von 10 mm ⌀ und 30 cm Länge mit einer 5 cm langen Capillarspitze und Glaswolle im unteren Ende gebracht werden. Dann wird die Säule mit 3—4 10 ml-Portionen 5%iger Salzsäure behandelt und anschließend mit 10 ml-Portionen Wasser chloridfrei gewaschen. Ebenso wird eine Säule mit IRA 400 hergestellt, die in gleicher Weise mit 5%iger Natronlauge präpariert wird. Nach dem Auswaschen werden 3—4 mal 10 ml Natriumcarbonatlösung durchlaufen gelassen und wieder wird neutral gewaschen. Die beiden Säulen werden übereinander montiert, so daß der Kationenaustauscher sich oben befindet. Nachdem die 15 ml einer Probe durchgelaufen sind, wird dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, die obere Säule abgenommen und die IRA 400-Kolonne mit 3 mal 10 ml Wasser zur Entfernung von Zuckern usw. gewaschen. Zur Entfernung von Glykol-, Glycerin- oder Milchsäure wird 5—6 mal mit je 10 ml 0,25 n Ammoniumcarbonatlösung gespült. Dann wird die Äpfelsäure mit 5 10 ml-Portionen 1 n Ammoniumcarbonatlösung herausgelöst und im 250 ml-Meßkolben zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man in ein Reagensglas 6 ml 96%ige Schwefelsäure, wovon man die ersten 2 ml an der Wand herunterlaufen läßt. Nach gutem Durchmischen mit 0,1 ml einer 2,7-Naphthalindiollösung (1 g in 100 ml 96%iger Schwefelsäure) wird das Röhrchen 25 min im kochenden Wasserbad erhitzt und nach Abkühlen wird die Absorption bei 390 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen eine gleich behandelte Blindprobe im Spektralphotometer gemessen. Eine Eichlösung ist erforderlich. In Modellversuchen und an Handelspräparaten wird die Genauigkeit der Methode mit einem Fehler von ±0,01% bewiesen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 283 (1957); vgl. diese Z. **159**, 72 (1957/58). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 658—662 (1958). Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA). B. Rossmann

Über die vorteilhafte Anwendung von Säulen aus Kokosnußkohle zur Trennung von Kohlenhydraten berichten F. W. Barth und T. E. Timell[1]. Auch bei langen Säulen läßt sich eine hohe Fließgeschwindigkeit erreichen, die Trennungen sind scharf, so daß reine Fraktionen erhalten werden. Bei der Aufgabe einer Mischung aus Uronsäuren auf eine 4×12 cm große Säule werden beim Eluieren mit 4-, 7- und 15%igem Äthanol 3 Hauptfraktionen erhalten: chromatographisch reine *Aldotriouronsäure* (0,20 g), *2-O-(4-O-methyl-D-glucopyranosyluronsäure)-D-xylopyranose* (1,30 g) und *4-O-methyl-D-glucuronsäure* (0,45 g); die letzte ist mit etwas *Aldobiouronsäure* verunreinigt. — Die Adsorptionsfähigkeit von Kokosnußkohle scheint etwas größer als die von Darco G-60 zu sein, da zur vollständigen Elution neutraler Zucker größere Volumina notwendig sind.

[1] Canad. J. Chem. **36**, 1321—1322 (1958). McGill Univ. und Pulp Paper Res. Inst. Montreal, Quebec (Canada). D. Jentzsch

Zur Trennung von Monosacchariden über eine Holzkohle-Celite-Säule erwies sich nach J. S. D. Bacon[1] folgendes *Verfahren* als erfolgreich. Man bringt die Lösung von je 25 mg Xylose, Glucose und Rhamnose auf eine Säule aus 20 g Ultrasorb und 20 g Celite Nr. 535 und eluiert nach dem Gradientverfahren mit einer Lösung, die man durch Zutropfen von 4%igem (v/v) Äthanol in 500 ml Wasser erhält. Im Mittel von 5 Versuchen fanden sich Xylose in der Fraktion zwischen 315—440 ml, Glucose in der zwischen 355—520 ml und Rhamnose in der zwischen 505—650 ml. Die Zahlen für die gleichen Versuche aber mit aktivierter Holzkohle-Celite-Säule waren: 126—194, 134—208 und 208—272 ml. Die Methode ist geeignet, um Zuckerpaare mit ähnlichen R_f-Werten zu trennen.

[1] Biochemic. J. **69**, 26p—27p (1958). Macaulay Inst., Aberdeen (Schottland). B. Rossmann

Den Einfluß anorganischer Salze auf die papierchromatographische Trennung von Zuckern studiert M. Galanti[1]. Zahlreiche Salze beeinflussen bei einer Konzentration von maximal 10% (bezogen auf den Zuckergehalt) bei Verwendung bestimmter Lösungsmittelsysteme die Trennung nicht. — Für die Untersuchungen wurde als Laufmittelsystem unter anderem eine Mischung aus Benzol, Pyridin, Butanol, Essigsäure und Wasser (im Volumenverhältnis von 1:3:5:1:3) verwendet. Die Entwicklung auf dem Papier von Schl. & Sch. Nr. 2040 b dauerte 5 Tage bei ± 18° C. Die Trocknung des Chromatogrammes wurde entweder bei Zimmertemperatur oder bei 80° C vorgenommen. Zur Entwicklung diente eine Mischung aus Diphenylamin (2%ige alkoholische Lösung), Anilin (in gleicher Konzentration) und 85%iger Phosphorsäure im Volumenverhältnis 5:5:1. Das letzte Trocknen geschah in 8 min bei 80—85° C. Die Untersuchungen wurden an 12 verschiedenen Zuckern (*Raffinose*, *Melibiose*, *Melecitose*, *Cellobiose*, *Lactose*, *Maltose*, *Saccharose*, *Galaktose*, *Glucose*, *Fructose*, *Mannose* und *Xylose*) vorgenommen. Als anorganische Salze wurden herangezogen: Alkali- und Erdalkalichloride, sowie Nickel-, Eisen-, Zink- und Manganchlorid, einige Phosphate und Sulfate. Die vier Versuchsreihen sind ausführlich beschrieben.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 265—275 (1958). Inst. agronom. de l'Etat, Gembloux (Belgien). D. Jentzsch

Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol mit Hilfe von Tetrahalogenophthalaten als stationärer Phase. Die Trennung der beiden Xylole wird nach S. H. Langer, C. Zahn und G. Pantazoplos[1] durch die Ausbildung sogenannter „charge-transfer"-Komplexe[2] möglich. Auf den zu erreichenden Trenneffekt für die beiden Isomeren werden bei einer Arbeitstemperatur von 110° C *Methylpropyl-*, *Di-n-propyl-tetrachlorophthalat* sowie *Di-n-propyltetrabromophthalat* geprüft. Die beiden ersten Substanzen liefern für p- und m-Xylol einen Trennfaktor von 1,041 bzw. 1,042. Die Trennung beider Banden ist dabei nicht vollständig, erlaubt aber quantitative Angaben. So sind mit einer Testmischung folgende Zahlen erhalten worden: 0,7% Toluol, 4,0% Äthylbenzol, 61,1% m-Xylol, 22,7% p-Xylol, 9,6% o-Xylol, 1,9% nichtidentifizierte Substanz. — Die Säulendimensionen waren dabei 0,45 × 692 cm, die Fließgeschwindigkeit betrug 44,7 ml He/min. Es wurde mit einer Druckdifferenz von Δ P = 929 mm und bei einem Atmosphärendruck von 733 mm gearbeitet. Die 65,1 g Trägermaterial (Firebrick, 42—48 mesh) enthielten 20 Gew.-% stationäre Phase. Bei einer Arbeitstemperatur von 95° C stieg der Trennfaktor auf 1,045. Die aufgegebenen Isomerenmengen schwankten von 0,7—1,3 μl.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 1145—1147 Central Exp. Station, Pittsburgh (USA). — [2] Andrews, L. J.: Chem. Reviews **54**, 713 (1954). — Mulliken, R. S.: J. Amer. chem. Soc., **74**, 811 (1952); J. physic. Chem. **56**, 801 (1952). D. Jentzsch

Eine neue photometrische Titrationsmethode von Phenolen haben R. W. McKinney und C. A. Reynolds[1] ausgearbeitet. Zunächst wurden von den verschiedenen zur Bestimmung gelangenden Phenolen sowie deren Phenolat-Anionen die Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Bereich ermittelt und dabei festgestellt, daß das neutralisierte Phenol jeweils immer nach längeren Wellenlängen hin verschoben seine größte Absorption besaß. Es wurde bei der Titration die Wellenlänge benutzt, bei der nur das Phenolat-Anion absorbiert. Zur Titration diente eine 0,05 n NaOH-Lösung in abs. Äthanol, die unter Stickstoffatmosphäre in Polyäthylenflaschen aufbewahrt wurde. Die Faktorstellung erfolgte gegen in Äthanol gelöste Benzoesäure unter Verwendung von Thymolblau als Indicator. Als Lösungsmittel für die Phenole diente reinstes Butylamin. Die Titration wurde in

einer quadratischen Küvette von 125 ml Volumen und mit einer geeichten Mikrobürette durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Beckman Spektrophotometer DU und ein Mikrophotometer-Ansatz. — *Ausführung.* Die Probelösung wurde mechanisch oder magnetisch während der Titration gerührt. 0,1 mÄquiv. der Probe wurde in 100 ml Butylamin gelöst und unter Zusatz von jeweils 0,2 ml-Anteilen der 0,05 n äthanolischen Natronlauge unter Rühren und Stickstoff-Durchleiten titriert, wobei die abgelesenen Absorptionswerte gegen die verbrauchten ml Lauge aufgetragen wurden. Zur Auswertung wurden durch die einzelnen Meßpunkte Geraden gelegt; der dabei erhaltene Schnittpunkt bildete den Äquivalenzpunkt. Es wurden *8-Hydroxychinolin, p-Hydroxydiphenyl, 4-Methylumbelliferon, Methylsalicylat, Phenylsalicylat, p-Nitrophenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,4-Dibromphenol, 4-Chlor-3-methylphenol* und *2,4-Dimethylphenol* mit gutem Erfolg titriert. Ferner wurden 16 verschiedene Phenole miteinander gemischt und ebenfalls zufriedenstellend titriert. Daneben wurde in Versuchen festgestellt, welche Gemische sich nicht titrieren ließen. Man konnte auf diese Weise ohne Schwierigkeiten Phenole mit pK_A-Werten im Wasser von 5 bis etwa 11 in einer Konzentration von 10^{-3} m oder mehr mit einem durchschnittlichen Analysenfehler von 1% titrieren.

[1] Talanta (London) **1**, 46—54 (1958). Univ. Lawrence, Kans. (USA). H. Pohl

Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung von Brenzcatechin und seinen 4-alkylsubstituierten Homologen beschreiben W. Beckering und W. W. Fowkes[1]. Als Fällungsreagens wird Bleiacetat verwendet. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung wird mit einem Gemisch aus 2 Teilen 0,5 m Bleiacetatlösung und 1 Teil 5,0 m Natriumacetatlösung behandelt. Man zentrifugiert, wäscht den Niederschlag 2 mal mit einer Lösung aus gleichen Teilen Aceton und dest. Wasser, danach 2 mal mit Aceton allein und trocknet das erhaltene Bleisalz 1 Std bei 106° C. Aus wäßriger Lösung (jedoch nicht im Gemisch mit anderen Phenolverbindungen) lassen sich auch die 3-alkylsubstituierten Brenzcatechine als ihre entsprechenden Bleisalze quantitativ abscheiden. Monohydroxybenzole wie auch Resorcin oder Hydrochinon und deren homologe Alkylverbindungen stören nicht und können ohne Schwierigkeiten abgetrennt werden. — Zur *Bestimmung von Brenzcatechin und seinen 4-alkylsubstituierten Homologen in Teersäuren* werden 1500 ml der Probe portionsweise (jeweils 125 ml) mit jeweils 125 ml der wäßrigen Reagenslösung (siehe oben) behandelt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrere Male mit Aceton gewaschen, getrocknet und in konz. Salzsäure gelöst. Man trennt die Lösung vom ausgeschiedenen Bleichlorid, extrahiert anschließend mit Äther, verdampft das Lösungsmittel und trennt die extrahierten Brenzcatechine durch fraktionierte Destillation bei reduziertem Druck (6 mm Quecksilbersäule) zwischen 106 und 130° C. Die einzelnen Fraktionen werden spektralphotometrisch untersucht. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet. — Aus synthetischen Gemischen und *Kreosotölen* sind *Brenzcatechin, Methyl-* und *Äthylbrenzcatechine,* sowie *4-tert.-Butylbrenzcatechin* isoliert worden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1336—1338 (1958). Bureau Mines, Grand Forks, N. D. (USA). K. Machner

Reaktion zwischen Phenolen und Methylenblau. Nach K. Mizobuchi[1] bildet *Gallussäure* mit Methylenblau einen unlöslichen blauen Farbstoff. Der Komplex fällt aus, wenn man die wäßrigen Lösungen beider Komponenten mischt; er zeigt das Bindungsverhältnis 1 : 1. Verf. stellt fest, daß die phenolischen OH-Gruppen der Gallussäure diese Reaktion verursachen und daß die bekannte Bildung eines unlöslichen blauen Farbstoffes aus Methylenblau und Tannin auf dem gleichen Reaktionsverlauf beruht. Das Original enthält Photos des capillar adsorbierten Komplexes.

In einer weiteren Mitteilung berichtet K. Mizobuchi[2], daß Phenol selbst sowie Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen in ortho-Stellung, wie Brenzcatechin, nicht unter Bildung eines unlöslichen blauen Farbstoffes reagieren, wie dies bei *Hydrochinon* und *Resorcin* der Fall ist. Stoffe mit 3 OH-Gruppen, wie *Pyrogallol* und *Phloroglucin* sowie andere Substanzen mit Phenolcharakter, wie z. B. *Rutin* oder *Quercetin*, reagieren ebenfalls in der gleichen Weise. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich der *Tanningehalt von Drogen* bestimmen, und zwar werden etwas höhere Werte erhalten als bei Anwendung der Hautpulvermethode. Bei Anwendung eines Korrektionsfaktors stimmen die Werte gut überein. (Tabelle mit Analysenwerten im Original.)

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 319—321 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokushima (Japan). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 322—325 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) K. Söllner

Bei der automatischen Titration primärer aromatischer Amine unter Verwendung von salpetriger Säure als Maßlösung lassen sich nach L. T. Butt und H. E. Stagg[1] sowohl mit Hilfe der potentiometrischen Endpunktsbestimmung wie auch nach der Dead stop-Methode zufriedenstellende Ergebnisse erzielen (als automatische Titriereinrichtung sind der „Pye Automatic"-Titrator und das „Electronic Instruments Limited Automatic"-Titrimeter verwendet worden). Die potentiometrische Methode bietet jedoch einige Vorteile und wird deshalb vorgezogen. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil der Probelösung mit einem Amingehalt, der etwa 40 ml 0,1 n $NaNO_2$-Lösung entspricht, wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt, mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert (bei der Titration von Aminen, die nur langsam mit salpetriger Säure reagieren, werden noch 5 g Natriumbromid zugegeben, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen) und bei 15—20° C unter ständigem Rühren mit 0,1 n $NaNO_2$-Lösung potentiometrisch titriert. Dabei wird die automatische Titriereinrichtung so eingestellt, daß die Maßlösung zunächst ohne Unterbrechung zufließt, bis ein bestimmtes Potential erreicht ist, das den nahen Äquivalenzpunkt anzeigt. Von nun an erfolgt die Reagenszugabe nur noch tropfenweise. Sobald das Endpunktspotential erreicht ist oder überschritten wird, schließt sich das automatisch gesteuerte Ventil und die Titration ist beendet. Zu jedem Instrument wie auch für jedes Amin müssen die entsprechenden Potentiale in einer Vortitration ermittelt werden, damit beide Ventile der Titriereinrichtung (das Schnellaufventil und das Tropfventil) darauf eingestellt werden können.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 208—215 (1958). Imperial Chem. Ind. Ltd., Dyestuffs Div., Manchester (England). K. Machner

Zur Bestimmung von o- und m-Hydroxybenzoesäure in Gemischen empfehlen G. A. Thommes und E. Leininger[1] ein fluorimetrisches Verfahren. Unter geeigneten p_H-Bedingungen kann einmal die isomere o-Verbindung *(Salicylsäure)* allein und in einer anderen Probe die Summe beider Isomeren bestimmt werden. Die Fluorescenz wird mit einer Strahlung von 314 mμ erregt. Während in alkalischer Lösung (bei p_H 12,0) beide Verbindungen fluorescieren, läßt sich bei p_H 5,5 nur die Salicylsäure in ihre fluorescierende Form überführen. p-Hydroxybenzoesäure stört unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht. — *Arbeitsweise.* Aliquote Teile der Testlösung werden in 100 ml-Meßkolben mit Acetatpufferlösung (4,67 g Natriumacetat + 0,6 g Eisessig auf 1 l) bzw. 2 m Natronlauge auf die genannten p_H-Werte eingestellt und zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Fluorescenz der erhaltenen Lösungen, die man mit einer Strahlung von 314 mμ erregt hat, jeweils bei 410 und 430 mμ unter Verwendung von 25 mm-Quarzküvetten. An Hand von

Eichkurven wird ausgewertet. Im Bereich von 0—12 ppm folgen die Kurven dem Beerschen Gesetz. Der relative Fehler der Methode liegt unter 5%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1361—1363 (1958). Kedzie Chem. Lab., State Univ. East Lensing, Mich. (USA). K. Machner

Zur polarographischen Bestimmung von 2-Äthylanthrachinon (I), Tetrahydro-2-äthylanthrachinon (II) und Octahydro-2-äthylanthrachinon (III) verwendet V. E. Dicent[1] eine Lösung der Probe in 0,5 m Lithiumchlorid in 80%igem Methanol. Verf. gibt folgende Halbstufenpotentiale an (gegen die gesätt. Kalomelelektrode): I: — 0,75 V; II: — 0,55 V und III: — 0,40 V. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven. Die drei Komponenten lassen sich nebeneinander in Konzentrationen von 40—200 mg/l mit einem Fehler $\leq 7\%$ bestimmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 951—952 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Bestimmung des Gehaltes an Caesium-137 von Nahrungsmitteln, Urin und anderen Produkten haben N. Yamagata, T. Yamagata, S. Matsuda, E. Tajima, und S. Watanabe[1] ausgeführt. Die veraschte Probe wurde mit Salzsäure, die 20 mg inaktives Caesium als Träger enthielt, extrahiert. Zur Entfernung einer etwa mitextrahierten Radiumaktivität wurde eine Sulfatfällung nach Zusatz von Bariumchloridlösung vorgenommen. Um auch die Aktivität anderer, bei der Uranspaltung entstehender Atomarten wie Strontium-90 und Seltene Erden zu entfernen, wurden auch Hydroxyd-, Carbonat- und Oxalatfällungen nach Trägerzusatz vorgenommen. Der Verlust an Caesium-137 konnte bei allen diesen Operationen vernachlässigt werden. Bei der ^{137}Cs-Aktivität verblieben etwa 10^4 Imp/min vom natürlich vorkommenden Kalium-40 und etwa 10^2 Imp/min vom ebenfalls natürlich vorkommenden Rubidium-87, wenn etwa 10—50 g an Chloridextrakt vorlagen. Um die ^{137}Cs-Aktivität genau zu erfassen, wurden auch diese Alkalien durch Salzsäure-Äthanolextraktion und anschließende Fällung des Caesiums als Cs_2PtCl_6 entfernt. Das erhaltene Caesiumsalz wurde gewogen und die β-Aktivität mit einem Endfensterzählrohr gemessen. Die untersuchten Proben enthielten etwa 0,01 μC ^{137}Cs.

[1] Jap. Analyst **7**, 433—438 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kiriu College Technol., Univ. Gunma (Japan). Klaus Brodersen

Die Identifizierung von synthetischen wasserlöslichen Farbstoffen aus künstlich gefärbten Lebensmitteln haben H. Onrust und F. Hoeke[1] studiert. Die Isolierung der Farbstoffe durch Aufziehen auf Wolle und Abziehen in ammoniakalischer Lösung stößt bei Getreideerzeugnissen auf Schwierigkeiten, da die Farbstoffe vom Getreideeiweiß festgehalten werden. In solchen Fällen wird einem andern Verfahren der Vorzug gegeben, das sich zur Extraktion der Farbstoffe des Chinolins bedient und das von M. Mottier und M. Potterat[2] empfohlen worden ist. — *Ausführung.* Fetthaltige Produkte werden zunächst mit Petroläther entfettet. Von dem entfetteten und feingemahlenen Material werden 2 g mit 15 ml wassergesättigtem Chinolin einige Zeit in der Kälte behandelt. Dann gibt man 20 ml Pufferlösung p_H 3 (2 g Natriumacetat · 3 H_2O + 25 ml Eisessig zu 1 l auffüllen) zu und verreibt damit wiederum einige Zeit. Man überführt in ein Zentrifugenglas, schüttelt gut um und zentrifugiert 10 min lang bei 1200 U/min. Die überstehende wäßrige Schicht wird

durch Absaugen entfernt, ebenfalls eine etwa zwischen Wasser- und Chinolinschicht gebildete Emulsion. Man fügt erneut 20 ml Wasser zu, schüttelt durch und zentrifugiert nochmals. Nach Absaugen der wäßrigen Schicht wird das Chinolin durch ein trockenes Filter filtriert. Man gibt 30 ml Äther und 1 ml Wasser hinzu, schüttelt kräftig um und zentrifugiert. Man verwirft die Äther-Chinolinmischung, extrahiert nochmals mit 20 ml Pufferlösung + 10 ml Chinolin, dann wieder mit 30 ml Äther + 1 ml Wasser und schüttelt schließlich die wäßrige Farbstofflösung mehrere Male mit kleinen Mengen (etwa 5 ml) Äther aus. Nach Einengen ist die wäßrige Lösung zur Papierchromatographie bereit. Die Identifizierung erfolgt nach dem Verfahren der Ringpapierchromatographie in der von M. POTTERAT[3] angegebenen Weise entweder mit einer 2%igen Lösung von Natriumcitrat in 5%igem Ammoniak oder einer Mischung aus 50 ml n-Butanol, 10 ml abs. Äthanol, 21,5 ml Wasser und 1 ml konz. Ammoniak.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 465—470 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Keuringsdienst van Waren, Rotterdam (Niederlande). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 46 (1955); vgl. diese Z. **150**, 394 (1956). — [3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 66 (1956); vgl. diese Z. **154**, 351 (1957). L. ACKER

Bestimmung von Kalium in Wein. L. DEIBNER und P. BENARD[1] vergleichen ihre bereits veröffentlichte acidimetrische Methode[2] der Kaliumbestimmung in Wein, bei der mit Salpetersäure/Perhydrol aufgeschlossen und mit Anilinhydrogentartrat gefällt wird, mit der gravimetrischen Perchloratmethode. Verff. wenden beide Methoden bei der Analyse künstlich zusammengesetzter und natürlicher Weine an und kommen zu dem Ergebnis, daß die Fällung des Kaliums als Perchlorat zu hohe Werte liefert infolge Mitfällens von Fremdsalzen und im Vergleich zu der acidimetrischen Methode langwierig und umständlich ist.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 81—89 (1958). Stat. Centrale Technol. Vegetale, Narbonne (Frankreich). — [2] DEIBNER, L., u. P. BENARD: Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 165, 217 (1955); vgl. diese Z. **149**, 370 (1956). R. FRESENIUS

Zum Nachweis kleiner Mengen von Teerfarbstoffen in Wein haben H. THALER und F. H. MÜHLBERGER[1] die „Methode von *Arata*" (Wollfadenmethode) dadurch verbessert, daß sie die störenden Substanzen (Gerbstoffe usw.) aus dem Wein mittels Bleiacetat fest auf den Wollfäden fixieren. Die eluierten Farbstoffe werden dann papierchromatographisch nachgewiesen. — *Arbeitsweise.* Rohweißes, nicht mit Blankophoren vorbehandeltes Wollgarn wird im Soxhletapparat mit Petroläther entfettet und an der Luft getrocknet. Dann wird es 1 Std lang mit 5%igem Ammoniak unter häufigem Umrühren auf 80° C erwärmt, gründlich mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. 100 ml Wein werden mit 10 ml einer 10%igen Kaliumhydrogensulfatlösung nach Zugabe von 0,1 g Wollfäden 10 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wird noch dreimal mit je 0,1 g Wollfäden gekocht. Sämtliche Wollfäden werden gründlich mit kaltem Wasser gespült und danach mit 100 ml Wasser und 1,5 ml konz. Salzsäure 10 min gekocht. Das Auskochen mit Wasser und Salzsäure wird so lange wiederholt, bis die Lösung farblos geworden ist. Wiederum wird die Wolle mit Wasser gut gewaschen und dann in einer Mischung von 50 ml 1%iger Essigsäure und 10 ml kalt gesättigter Bleiacetatlösung 10 min gekocht. Die Wolle wird mit warmem Wasser unter wiederholtem Umschwenken gründlich ausgewaschen. In einem mit Uhrglas bedecktem Weithals-Erlenmeyer-Kolben läßt man sie in 20 ml 1%igem Ammoniak 30 min auf dem siedenden Wasserbad unter Umschütteln stehen. Die die künstlichen Farbstoffe enthaltende Lösung wird nach Ausdrücken der Wollfäden auf dem Wasserbad auf 0,2—0,5 ml eingedampft. 5—10 μl dieser Lösung werden auf Schl. & Sch.-Papier 2043b Mgl aufsteigend

chromatographiert. Als Fließmittel dient 10%iges wäßriges Ammoniak, dem 4% tertiäres Natriumcitrat zugesetzt worden sind. Da die R_f-Werte der Farbstoffe durch störende Weinbestandteile beeinflußt werden können, arbeitet man zweckmäßig mit einem Mischchromatogramm, in dem zu einem Tropfen der Weinfarbstofflösung eine geringe Menge der in Frage kommenden Farbstoffe wie Naphtholrot S, Bordeaux R, Tartrazin, Gelborange S, Orange GGN usw. zugesetzt werden. Identische Farbstoffe stehen dann im Chromatogramm an der gleichen Stelle. Die genannten Farbstoffe lassen sich noch in Mengen von 0,1 mg/l einwandfrei nachweisen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 17—20 (1958). Dtsch. Forsch.-Anst. Lebensmittelchem. u. Staatl. Chem. Unters.-Anst., München. B. Rossmann

Eine colorimetrische Halbmikromethode zur Phosphorbestimmung in Speiseölen geben E. Becker und L. Krull[1] an. Sie arbeitet mit dem von F. L. Hahn und R. Luckhaus[2] empfohlenen Reagens und erlaubt Mengen von 5—300 mg P_2O_5/kg zu erfassen. — *Arbeitsweise.* Je nach P_2O_5-Gehalt werden 0,3—1,3 g Öl in eine Quarzschale eingewogen, mit 0,75 g MgO bedeckt und so lange in einen Trockenschrank von 130° C gestellt, bis das Öl aufgesaugt ist (etwa 10 min). Man verascht zunächst auf offener Flamme vorsichtig und dann im Muffelofen bei 800° C. Den weißen Rückstand löst man in 30—40 ml Wasser und 20 ml 2 n Schwefelsäure, spült in einen 100 ml-Meßkolben über, versetzt mit 20 ml Molybdat-Hydrazinsulfatreagens[2], erhitzt $^1/_2$ Std im siedenden Wasserbad und füllt zur Marke mit Wasser auf. Man mißt bei 700 mμ gegen eine entsprechend hergestellte Blindprobe ohne Ölzusatz. Zur Aufstellung der Eichkurven werden wechselnde Mengen an Standard-Phosphatlösungen (0,5046 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ im Liter entspr. 100 μg P_2O_5/ml oder die um das Zehnfache verdünnte Lösung mit 10 μg P_2O_5/ml) in einem 100 ml-Meßkolben mit jeweils 0,75 g MgO, 20 ml 2 n Schwefelsäure und 20 ml Reagens versetzt, mit Wasser verdünnt, $^1/_2$ Std im Wasserbad erhitzt und nach Abkühlen zur Marke aufgefüllt.

[1] Fette u. Seifen **60**, 447—449 (1958). Margarine-Union AG., Hamburg-Bahrenfeld. — [2] Diese Z. **149**, 172 (1956). L. Acker

Den Nachweis von Palmsamenfetten in Kakaobutter führen W. Wachs und P. Petscha[1] mit Hilfe der Verteilungschromatographie an Kieselgur, das mit Dichlordimethylsilan hydrophobiert und mit Paraffinöl getränkt ist, durch. Als mobile Phase dient ein Wasser-Acetongemisch, dessen Zusammensetzung der Löslichkeit der jeweils zu eluierenden Fettsäuren entsprechend eingestellt wird. Man sammelt die Fraktionen in kleinen Anteilen, titriert mit 0,01 n Natronlauge und kann dann aus der Titrationskurve die Fettsäuren charakterisieren. Bei Kenntnis des Molekulargewichtes ist auch eine quantitative Bestimmung der Fettsäuren möglich. Zur Gewinnung der Fettsäuren wird das zu untersuchende Fett verseift, das Unverseifbare wird abgetrennt. Das isolierte Gemisch der Fettsäuren wird dann mit Wasserstoff und PtO_2 katalytisch hydriert. Die ausführliche Arbeitsvorschrift und Beschreibung der Apparate ist im Original nachzusehen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 244—255 (1958); Fette u. Seifen **60**, 655—658 (1958). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg. L. Acker

Über die Identifizierung flüchtiger Carbonylverbindungen aus Fleischfett, das zuvor mit γ-Strahlen behandelt worden ist, berichten L. A. Witting und B. S. Schweigert[1]. Aus dem Fett konnten 6 gesätt. Aldehyde (Propional, Butanal, Pentanal, Hexanal, Nonanal und Decanal) und 3 ungesätt. Aldehyde (Acrolein, Crotonal und 2,4-Undecadienal), sowie eine weitere Verbindung isoliert und in

ihrer Konzentration (Mol-%) bestimmt werden. In Gegenwart von Aminosäuren erwies sich die bei der Bestrahlung entstehende Menge von Carbonylverbindungen abhängig von der Art der Aminosäuren und der Strahlendosis. Über die Anwesenheit von α-Dicarbonylverbindungen wurde ebenfalls berichtet. — *Arbeitsweise.* Zur Bestrahlung dienten eine Kobalt-60-Quelle (333000 rad/Std γ-Strahlung) und ein Stabbrenner (1—6 megarad/Std). Das benutzte Schweinefett wurde mit Hexan extrahiert und in einigen Versuchen mit 1 ml Aminosäuren je 9 ml geschmolzenem Fett versetzt. Nach gutem Mischen wurden die Proben mit 2—10 megarad bestrahlt. Die Auftrennung des Fettes erfolgte mit einer Dampfdestillation bei 180° C und 100 mm Druck. Die flüchtigen Substanzen wurden in Vorlagen aufgefangen, die mit Trockeneis-Aceton oder flüssigem Stickstoff gekühlt waren. Nach Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde mit Säulen aus Kieselsäure und Celite im Verhältnis 2 : 1 nach bekannten Methoden chromatographiert. Zur Elution, die 3 bis 4 Wochen in Anspruch nahm, dienten Hexan, Hexan und Diäthyläther, Benzol sowie Benzol und Methanol. — Die einzelnen, aus der Literatur bekannten papierchromatographischen Nachweise werden mitgeteilt.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 413—416 (1958). Univ. Chicago, Ill. (USA).
D. Jentzsch

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Sorbinsäure in Margarine hat H. Onrust[1] die Methode von F. H. Luckmann und D. Melnik[2] modifiziert. — *Arbeitsweise.* Man erwärmt 10,0 g Margarine auf dem Wasserbad zum Schmelzen, löst in etwa 50 ml Aceton-Petroläthermischung (75 ml reines Aceton + 25 ml Petroläther Kp 40—60°), gießt durch einen Wattepfropfen in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit der Mischung zur Marke auf. Aus einer Abnahme von 10 ml verdunstet man das Lösungsmittel durch Einleiten von Luft. Dann fügt man etwa 50 g $KHSO_4$, 50 ml Wasser und einige Glasperlen zu und destilliert in einen 500 ml-Meßkolben. Man erhitzt den Inhalt (unter Vermeiden direkten Lichtes) bis zur Trockne, spült den Kühler mit heißem Wasser nach, gibt 50 ml Acetatpuffer (38 g Eisessig und 50 g Natriumacetat (3 H_2O) zu 1 l lösen) hinzu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mißt die Extinktion (gegen 10fach verdünnten Acetatpuffer) bei 250, 260 und 270 mμ in einer Küvette von solcher Dicke, daß die Extinktion sich zwischen 0,2 und 0,8 bewegt. Zunächst wird berechnet: $\Delta E = E_{260} - {}^1/_2 (E_{250} + E_{270})$. Die Menge an Sorbinsäure in mg je 500 ml Flüssigkeit (entsprechend 1 g Margarine) ist dann gleich $\Delta E/d \cdot 0{,}077$, worin d die Dicke der Küvette in Zentimeter ist. Vielfach genügt es auch, die Extinktion bei 260 mμ zu messen; dann findet man die Sorbinsäure zu $E_{260}/d \cdot 0{,}450$ mg je 500 ml.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 498—499 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Keuringsdienst van Waren, Rotterdam (Holland). — [2] Food Res. **20**, 649 (1955); vgl. diese Z. **154**, 305 (1957). L. Acker

Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis flüchtiger aliphatischer Carbonsäuren in Teig- und Backwaren beschreibt A. W. Croes[1]. — *Arbeitsweise.* Zur Isolierung der Säuren verreibt man etwa 200 g der Probe mit Wasser zu einer möglichst feinen Suspension, gibt 5 ml konz. Schwefelsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 700 ml, überführt mit weiteren 300 ml Wasser in einen 2 l-Kolben, schüttelt 45 min (Schüttelmaschine) und zentrifugiert. 600 ml der überstehenden Flüssigkeit werden in einem 1 l-Rundkolben mit Kühler mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und in einem Paraffinbad (etwa 160° C) erhitzt, bis 500 ml Destillat erhalten werden (die Vorlage wird in einem Eisbad gekühlt). Man versetzt das Destillat mit gesätt. Kalklösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion (Lackmus), verdampft bis fast zur Trockne (etwa 5 ml), läßt vollständig abkühlen, säuert mit

verdünnter Schwefelsäure gerade an (Lackmus) und filtriert. 0,01 ml Filtrat wird auf einen Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 1) aufgetragen, der über Nacht mit Ammoniakdämpfen behandelt worden ist (um beim Eintrocknen der Testlösung Verdampfungsverluste zu vermeiden, werden die flüchtigen Fettsäuren als ihre Ammoniumsalze fixiert, indem die Startpunkte vor dem Auftragen der Testlösung mit 0,01 ml konz. Ammoniak befeuchtet werden). Zur Kontrolle werden gleichzeitig jeweils 0,01 ml der 0,2%igen wäßrigen Lösungen von *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure* und *Buttersäure* auf getrennte Startpunkte aufgetragen. Man entwickelt in einer mit Ammoniakdämpfen gesätt. Atmosphäre über einen Zeitraum von 16 Std unter Verwendung von n-Butanol (gesätt. mit 1,5 n Ammoniaklösung) als beweglicher Phase, trocknet die Chromatogramme bei Raumtemperatur im Luftstrom und besprüht sie mit einer 0,04%igen wäßrigen Chlorphenolrotlösung, die mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 5,8 eingestellt worden ist. Man erhält gelbe Flecke auf rotviolettem Hintergrund, die bei sehr geringer Fettsäurekonzentration nur kurze Zeit zu beobachten sind. Die *Ameisensäure* muß getrennt mit 0,1 n Silbernitratlösung nachgewiesen werden. Man erhält einen braunen Farbfleck. — Nach dem beschriebenen Verfahren konnten im *Weißbrot* und auch im *Roggenbrot* sowohl *Propionsäure* wie auch die anderen obengenannten Fettsäuren nachgewiesen werden. Im Brotteig ließ sich dagegen kein einwandfreier Propionsäurenachweis führen.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 396—397 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Graan, Meel, Brood T. N. O., Wageningen (Niederlande). K. Machner

Zur komplexometrischen Calciumbestimmung in Milch und Molke entfernt E. R. Ling[1] zunächst die Phosphate mit metazinnsaurem Kalium. - *Arbeitsweise.* 5 ml Milch oder Molke werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 30 ml Wasser und 1 ml verd. Salpetersäure (1:2) gemischt, unter rotierender Bewegung mit 10 ml Kaliummetastannatlösung (s. u.) versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 50 ml des Filtrates (die ersten Milliliter werden verworfen) werden mit 0,5 n-Natronlauge neutralisiert und nach Zugabe weiterer 2,0 ml derselben Lauge und Zufügen von 0,02—0,03 g Murexidindicator (0,1 g Murexid mit 20 g Kaliumsulfat p. a. verrieben) mit ÄDTA-Lösung (4 g/l) bis zum Farbumschlag von Rosa nach Violett titriert. Als Vergleichsstandard für die Umschlagsfarbe dient ein Lösungsgemisch von 0,15 ml Kresolrotlösung (0,1 g + 20 ml Äthanol auf 100 ml) und 60 ml gesätt. Natriumtetraboratlösung. Ein Blindversuch mit dest. Wasser an Stelle der Probe ist in gleicher Weise durchzuführen. — Die Berechnung der durch den Niederschlag bedingten Volumenkorrektur ist angegeben. Für die untersuchten Proben schwankt sie zwischen 97,3—97,7%. Die ermittelten Ergebnisse der Calciumbestimmungen stimmen mit denen der Calciumoxalatmethode sehr gut überein. — Die *ÄDTA-Lösung* wird unter den gleichen Bedingungen gegen eine $CaCl_2$-Standardlösung (aus reinsten $CaCO_3$ bereitet) eingestellt. — Die *Kaliummetastannatlösung* wird bereitet, indem man in einem 800 ml-Becherglas 15 g granuliertes Zinn mit etwas Wasser versetzt und nach und nach mit konz. Salpetersäure (etwa 65 ml) behandelt, bis kein metallisches Zinn mehr sichtbar ist. Mit ungefähr 1700 ml Wasser wird die Metazinnsäure durch Dekantation gewaschen und abfiltriert. Der Rückstand wird wieder in das Becherglas zurückgebracht und in 5 ml Kalilauge (0,71 g/ml) gelöst. Dann wird auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt.

[1] Analyst **83**, 179—182 (1958). Univ. School Agric., Nottingham (England). B. Rossmann

Für die Mikrobestimmung der Milch-Proteide mittels der Xanthoproteinreaktion gibt L. M. Buruiana[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt in einem Jenaer Reagensglas 0,1 ml Milch, die gegebenenfalls vorher je nach ihrem Gehalt an

Proteiden im Verhältnis 1:5 oder 1:10 verdünnt worden ist, mit 1 ml Salpetersäure (D 1,40), erhitzt über einem Bunsenbrenner 5—15 sec zum Sieden, kühlt und neutralisiert den Ansatz vorsichtig unter Wasserkühlung mit 30%iger Natronlauge, bis ein Farbumschlag auftritt. Dann verdünnt man die Lösung mit Wasser auf 5 oder 10 ml, filtriert und ermittelt im Pulfrich-Photometer unter Vorschaltung eines Blaufilters die Extinktion bei 430 mμ. Milch-Casein bestimmt man, indem man dieses zunächst in einem Zentrifugenglase aus 0,1 ml gegebenenfalls verd. Milch durch Zusatz von 2—3 ml Essigsäure —0,1 m Natriumacetatpuffer von p_H 4,7 fällt, zentrifugiert, den Rückstand 2mal mit der gleichen Pufferlösung wäscht und dekantiert. Nach Zusatz von 1 ml Salpetersäure verfährt man wie beschrieben. Die Eichkurven stellt man nach den Werten auf, die man bei analoger Behandlung von Milchproben erhält, deren Proteidgehalt vorher nach dem Verfahren von KJELDAHL ermittelt worden ist. Die sehr rasch durchzuführende Methode gestattet die Bestimmung von Eisweißstoffen in Mengen zwischen 25 und 3000 μg. Bei Verwendung eines Spektrophotometers läßt sich die Meßgenauigkeit bis auf 0,2 μg Proteid/ml Lösung erhöhen.

[1] Naturwissenschaften **45**, 339—340 (1958). Veterinär-mediz. Fakultät, Bukarest (Rumänien). K. SÖLLNER

Eipulver verschiedener Herkunftsländer untersucht J. VOLLAIRE-SALVÁ[1] nach bekannten Methoden auf Feuchtigkeit, Lipoide[2], Lipoid-Phosphor[2,3], Gesamt-Phosphor[2] und Cholesterin[4]. Die Durchführung der Versuche ist ausführlich beschrieben.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 90—95 (1958). — [2] Official Methods of Analysis of the AOAC., 8th Edit., p. 293 (1955). — [3] FELLENBERG, TH. VON: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **21**, 212 (1930); vgl. diese Z. **84**, 274 (1931). — [4] HADORN, H., u. R. JUNGKUNZ: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **43**, 41 (1952); vgl. diese Z. **138**, 301 (1953). R. FRESENIUS

Zur Bestimmung des Pökelfarbstoffes in Frischfleisch empfiehlt K. MÖHLER[1] folgendes *Verfahren*. Man treibt möglichst bindegewebe- und fettfreies Muskelfleisch durch die 2 mm-Scheibe eines Fleischwolfes, versetzt je 100 g Fleisch mit 10 ml einer Kochsalzlösung (22 g NaCl/100 ml), homogenisiert in einem Multimix und gibt die zu testenden Zusätze, wie Ascorbinsäure, Natriumnitrit usw., in 15 ml Wasser gelöst, zu. Dann erhitzt man die Massen, die möglichst von Luftblasen befreit sein müssen, in 150 ml-Bechergläsern 1 Std lang auf 50° C, dann weitere 30 min lang auf 75° C. Nach dem Abkühlen mit Leitungswasser mischt man erneut, vor Licht geschützt, im Multimix und überführt die Ansätze in braune Flaschen. Nun entnimmt man je 10 g des Materials, bringt es in braune Schliffstopfen-Weithalsflaschen, fügt portionsweise 43 ml einer Mischung von 100 ml Aceton und 7,5 ml Wasser zu, rührt mit einem Glasstab häufig um, filtriert 20 min nach Zusatz des Acetons durch ein Faltenfilter und bestimmt möglichst sofort die Extinktion des Auszuges bei 540 mμ gegen Aceton-Wasser als Leerwert. Das Gesamtmyochromogen extrahiert man auf gleiche Weise mit 43 ml einer Mischung von 100 ml Aceton, 2,5 ml konz. Salzsäure und 5 ml Wasser, läßt jedoch 1 Std lang zur Extraktion stehen. Nach der Filtration ermittelt man die Absorption der Extrakte bei 510 und 640 mμ. Andere Lösungsmittel verwendet man in Mengen von je 40 ml ohne Wasserzusatz. Die Einstellung der Extraktionsflüssigkeiten auf verschiedene p_H-Werte erfolgt durch Zusatz von 0,1 n Salzsäure oder 10%iger Citronensäurelösung bzw. 0,1 n Natronlauge (Diagramme mit Absorptionskurven im Original).

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 20—28 (1958). Dtsch. Forschungsanst. Lebensmittelchem., München. K. SÖLLNER

Vitamine. *Als Beitrag zur polarographischen Bestimmung von Vitamin B_1 in natürlichem Material auf nichtenzymatischem Wege* beschreibt R. Pleticha[1] die oscillographisch-polarographische Untersuchung eines neuen, grün luminescierenden Abbauproduktes des Thiamins, welches bei Behandeln von Thiamin mit 30%igem Perhydrol oder Natriumperoxyd in alkalischem Milieu erhalten wird und in saurem Milieu (Acetatpufferlösung nach Walpol) kathodisch elektroaktiv ist [2 scharfe Einschnitte im $dE/dt = f(E)$-Oscillogramm]. Beschrieben werden ferner polarographische Untersuchungen an Cocarboxylase in Britton-Robinson-Pufferlösung mit von 1,8 ansteigendem p_H-Wert. Bei p_H 11,5 sind kathodische katalytische Effekte nicht mehr feststellbar, es tritt jedoch eine anodische Stufe auf (beginnend bei p_H 10,4), die mit der analogen Stufe des Thiamins in 5%iger Natronlauge zusammenfällt. Schließlich wird die Stabilität des Thiamins bei drastischer Hydrolyse (5 Std Kochen in 5 n Salzsäure) untersucht. Polarographisch zeigt eine derartige Probenlösung nach Alkalisieren eine anodische Stufe derselben Höhe wie die äquimolare Lösung ohne Hydrolyse (Ausmessen des Diffusionsstromes bei gleichen Potentialen). Die Thiochrombestimmung liefert nach Hydrolyse erheblich niedrigere Werte.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 146–154 (1958). Forsch.-Inst. Pflanzenproduktion, Prag-Ruzyně (ČSR). K. Cruse

Die spektrophotometrische Bestimmung der Vitamine B_1, B_2, B_6 sowie des Nicotinsäureamids in Gemischen beschreiben K. Capek und R. Hloch[1]. Die Verff. haben die Absorptionskurven der genannten Vitamine im p_H-Bereich zwischen 2 und 12 aufgenommen und die isosbestischen Punkte ermittelt, d. h. diejenigen Wellenlängen, bei denen die Absorption p_H-unabhängig ist. Da alle vier Vitamine solche isosbestischen Punkte besitzen, ist es möglich, eines oder gar zwei der Vitamine in ihrer Absorption auszuschalten. Auslöschung der Absorption tritt nämlich dann ein, wenn zwei gleich konzentrierte, aber auf verschiedene p_H-Werte eingestellte Lösungen dieser Vitamine bei der Wellenlänge eines der isosbestischen Punkte eines der Vitamine gegeneinander gemessen werden. Bei geschickter Wahl der Wellenlänge und des p_H-Wertes gelingt es sogar, die Absorption von zwei Vitaminen zu eliminieren, so daß die verbleibende Absorption dann nur noch den beiden anderen Vitaminen zuzuschreiben ist. Dadurch läßt sich dann die spektrophotometrische Bestimmung der vier Vitamine nebeneinander auf eine wesentlich einfachere Bestimmung von jeweils zwei Vitaminen zurückführen. Das Verfahren ist allerdings bei Gegenwart anderer im UV-Bereich absorbierender Stoffe, deren Absorptionsspektren ebenfalls p_H-abhängig sind, nicht anwendbar. Hierzu gehört z. B. die Ascorbinsäure. Die Anwendung dieses Verfahrens ist daher im allgemeinen auf *pharmazeutische Präparate*, die diese vier Vitamine enthalten, beschränkt.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 163–179 (1958) Bundesanst. chem.-pharmaz. Unters., Wien (Österreich). L. Acker

Die Bestimmung der Ascorbinsäure nehmen R. Charonnat und L. Bézanger-Beauquesne[1] mit Hilfe von *Thionin* (Lauthsches Violett) vor. Das Redoxpotential dieses Farbstoffes liegt zwischen den Potentialen von Methylenblau und Dichlorphenolindophenol. Die Reduktion wird durch Licht begünstigt, so daß bei unzureichendem Tageslicht die Aufstellung einer 75 Wattlampe in unmittelbarer Nachbarschaft empfohlen wird. Thionin wird von stark reduzierenden Substanzen wie Hydrogensulfit, Thioglykolsäure, die aber in biologischem Material nicht vorkommen, stark entfärbt. Dagegen entfärben nicht: Glutathion, Cystein, reduzierende Zucker, Pyrogallol, Kreatinin u. a. Feste Substanzen werden im Mörser mit einer gleichen Gewichtsmenge an Ammoniumsulfat verrieben und mit gesätt. Ammoniumhydrogensulfatlösung mehrfach ausgezogen. Die Auszüge werden auf ein bestimmtes Volumen gebracht und filtriert. Das Volumen wird so bemessen, daß in 5 ml

mindestens 25 μg Ascorbinsäure enthalten sind. Bei *pflanzlichem Material* verwendet man im allgemeinen 3—6 g und füllt auf 25 oder 50 ml auf. Bei Flüssigkeiten sättigt man mit Ammoniumsulfat und filtriert. Man benutzt eine Reihe von kalibrierten Reagensgläsern. In eines davon gibt man höchstens 5 ml des Extraktes, 5 ml dest. Wasser und 3 ml Thioninlösung (0,05 g/l). In andere Gläser gibt man 25—250 μg Ascorbinsäure, entsprechend 0,05—0,5 ml einer Ascorbinsäurelösung (0,50 g/l), die durch einige Kristalle Kaliumrhodanid stabilisiert ist, sowie die gleichen Mengen an Wasser und Thioninlösung. Jedes Glas erhält noch 1 ml 10 n Schwefelsäure. Man bewegt mehrmals den Inhalt durch Umdrehen, möglichst im Dunkeln, und setzt dann die Gläser dem natürlichen oder künstlichen Licht aus, wobei auf gleichmäßige Belichtung der Gläser zu achten ist. Bei künstlicher Belichtung soll sich die 75 Wattlampe in 25 cm Entfernung von den Gläsern befinden. Durch Vergleich stellt man den ungefähren Gehalt an Ascorbinsäure im ersten Glase fest und stellt dann eine neue Reihe zusammen, wobei die Ascorbinsäuregehalte in der Nähe der geschätzten Menge liegen und sich weniger stark unterscheiden sollen. Man kann die Genauigkeit durch eine dritte Vergleichsreihe noch verstärken. Zur *Bestimmung der Gesamtascorbinsäure* versetzt man 7,5 ml des Extraktes mit 2,5 ml eines Puffers von p_H 4 (45 ml 0,1 n Salzsäure + 55 ml Dinatriumcitratlösung [aus 21 g Citronensäure + 200 ml 1 n Natronlauge + Wasser auf 1000 ml]) und 0,5 ml einer 10%igen Natriumsulfidlösung. Nach Umschütteln läßt man 30 min stehen und gibt dann 0,5 ml 10 n Schwefelsäure und 1 ml 10%ige Quecksilbercyanidlösung zu. Man überläßt das Gemisch 10 min sich selbst, filtriert und bestimmt die Ascorbinsäure im Filtrat. Die Verdünnung macht eine Multiplikation des Ergebnisses mit 1,6 notwendig.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 96—102 (1958). Pharmac. Centrale Hôpitaux Paris et Fac. Méd. Pharmac. Lille (Frankreich). L. Acker

Zur colorimetrischen Bestimmung von Vitamin K_1 in pflanzlichem Material reinigen K. Schilling und H. Dam[1] das Vitamin von den störenden Stoffen, indem sie den Extrakt durch eine Säule aus Dicalciumphosphat laufen lassen, die die störenden Stoffe, aber nicht das Vitamin adsorbiert. Für die Bestimmung wird die Farbreaktion mit Xanthanwasserstoff ausgewertet. Der entstehende Farbstoff ist in alkalisch-wäßriger Phase löslich und kann dadurch von störenden Carotinen abgetrennt werden. — *Ausführung.* Den Petrolätherextrakt des zu untersuchenden Materials läßt man durch eine Säule aus Dicalciumphosphat (aktiviert nach L. A. Moore[2] mit Dinatriumphosphat, bei 110° C getrocknet und in einem Exsiccator über gesätt. Kaliumrhodanidlösung aufbewahrt) laufen. Chlorophylle und Xanthophylle werden im oberen Teil adsorbiert, während die Carotine sich auf die Säule verteilen. Man eluiert mit Petroläther, bis die β- und die α-Carotin-Bande ausgewaschen sind. Das Eluat wird im Vakuum bei 20° C zur Trockne eingedampft und dann in 3 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 1,5 ml Xanthanwasserstofflösung (hergestellt durch Schütteln von umkristallisiertem Xanthanwasserstoff — 5-Imino-3-thion-1,2,4-dithiazolidin — mit Äthanol, etwa 80%ig, dann filtrieren und $^1/_4$ Volumen an Äthanol zufügen) und 0,5 ml methanolischer Kalilauge wird die Mischung 5 min in ein Wasserbad von 50° C gestellt und anschließend unter der Wasserleitung gekühlt. Dann fügt man 10 ml Petroläther und 2 ml 50%iges Äthanol zu. Nach Schütteln wird die obere Schicht abgehebert und verworfen. Die Extraktion wird noch einmal mit 10 ml Petroläther wiederholt. Man mißt die Extinktion der wäßrigen Schicht bei 410 mμ gegen eine in gleicher Weise bereitete Blindlösung, die 3 ml Benzol anstelle des Extraktes enthält.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 348—349 (1958). Polytechn. Inst., Kopenhagen (Dänemark). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 707 (1942). L. Acker

Die Identifizierung von Konservierungsmitteln mit Hilfe der Papierchromatographie beschreiben H. Cats und H. Onrust[1]. Zur Isolierung aus *Marmeladen, Fruchtsäften, Limonaden* und dergleichen wird das Lebensmittel mit Wasser verdünnt, mit 2 ml 4 n Schwefelsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 10 ml 4 n Natronlauge behandelt. Die wäßrige Schicht wird abgezogen und nach Ansäuern mit 4 n Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und dann auf etwa 1 ml eingeengt. Bei *Margarine* werden 10 g in einem konischen Kolben (200 ml) mit 40 ml Wasser und 10 ml 0,1 n Natronlauge 15 min lang auf dem Wasserbad unter Umschütteln erwärmt. Darauf kühlt man ab, läßt das Fett erstarren und filtriert die wäßrige Lösung durch ein Papierfilter. 10 ml des Filtrats überführt man in einen 50 ml-Kolben, erwärmt auf dem Wasserbad und fügt 10%ige Calciumchloridlösung im Überschuß hinzu. Man filtriert noch warm durch ein feuchtes Filter. Das Filtrat wird mit 4 n Phosphorsäure angesäuert, auf 50 ml gebracht, im übrigen wird wie vorher verfahren. Bei *Fisch- und Fleischkonserven* verrührt man 10 g des Materials in einem 100 ml-Becherglas mit 25 ml 1 n Natriumcarbonatlösung 15 min lang unter mechanischem Rühren. Man filtriert, verdünnt 10 ml des Filtrats mit 40 ml Wasser, säuert mit 4 n Schwefelsäure an und äthert im übrigen wie vorher beschrieben aus. — Zur Papierchromatographie trägt man etwa 50 μl auf das Papier auf, daneben von den zu erwartenden Konservierungsmitteln je etwa 50 μg. Als Fließmittel dient das Gemisch Butanol-25%iges Ammoniak-Wasser (7:2:1). Nach Trocknen wird das Chromatogramm im UV-Licht (366 mμ) betrachtet, wobei sich *Salicylsäure* als blauviolett fluorescierender Fleck anzeigt. Dann wird das Chromatogramm mit einer 1%igen Lösung von Chinin in 96%igem Äthanol besprüht. Im UV-Licht erscheinen dann alle bekannten Konservierungsmittel mit Ausnahme von p-Hydroxybenzoesäure und deren Ester als fluorescierende Flecken. Die letztgenannten Verbindungen lassen sich auf dem bereits mit Chinin besprühten Papier sichtbar machen durch eine frisch bereitete farblose Lösung von diazotierter Sulfanilsäure (0,05% in 0,5 n Natriumcarbonatlösung). *p-Hydroxybenzoesäure* erscheint als gelber Fleck, im UV-Licht als dunkelbrauner Fleck, während dabei der Esterfleck fluoresciert. Bei Anwesenheit von *Halogenessigsäure* entsteht unter den Bedingungen des Chromatographierens Glycin. Diese Aminosäure erscheint nach dem Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure im UV-Licht als dunkler Fleck mit einem R_f-Wert von etwa 0,20. Falls dieser Fleck auftaucht, besprüht man das Chromatogramm auf der Rückseite mit einer 0,25%igen Lösung von Ninhydrin in Aceton und erwärmt 5 min auf 105° C. Glycin macht sich dann als rotvioletter Fleck bemerkbar. — Folgende Konservierungsmittel (außer den oben erwähnten) können nach dieser Methode identifiziert werden: *Benzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, Sorbinsäure, Dehydracetsäure, Propionsäure, Ameisensäure* und *Glykolsäure*.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 456—459 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Keuringsdienst van Waren, Rotterdam (Niederlande). L. Acker

Zur Klärung und Vereinfachung der Bestimmungsmethodik von Diphenyl in Citrusfrüchten entwickelt B. Koether[1] eine genaue Arbeitsweise, die auf der Sulfurierung des Diphenyls und damit auf dessen Wasserlöslichkeit beruht. — *Ausführung.* 200 g Frucht werden mit 200 ml Wasser fein vermahlen und in der Neo-Clevenger-Apparatur nach Kaiser und Lang[2], die mit gut passenden Schliffen versehen sein muß (kein Hahnfett verwenden!), 45 min mit Wasserdampf destilliert. Wegen des Schäumens soll der Kolben 2 l Inhalt haben; Antischaummittel dürfen nicht zugesetzt werden. Man füllt das Destillat mit Petroläther (p. a.) auf 5 ml auf und schüttelt 1 ml dieser Lösung mit 100 ml 6%iger Kaliumpermanganatlösung 5 min im Destillationskolben. Während der Oxydation ist der Kolben mehrmals zu

öffnen, um leicht flüchtige Stoffe entweichen zu lassen. Man destilliert dann nochmals 45 min mit Wasserdampf in vorgelegte 0,5 ml Petroläther und füllt das Destillat wieder mit Petroläther auf 5 ml auf. 1 ml dieser Lösung wird in einem Schliffstopfenröhrchen mit dem Blasebalg bei Zimmertemperatur zur Trockne verdampft. Der gesamte Rückstand wird mit 1 ml konz. Schwefelsäure benetzt. Das verschlossene Röhrchen wird 10 min bei 105° C im Trockenschrank erhitzt, abgekühlt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. In einer 5 cm-Küvette wird die Farbkurve von 210 bis 300 mμ in Abständen von 10 zu 10 mμ, zusätzlich des Maximums bei 263 mμ, aufgenommen. Die Messung wird gegen den Abdampfrückstand von 1 ml Petroläther durchgeführt, der ebenfalls mit 1 ml konz. Schwefelsäure sulfuriert und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt worden ist. Die Eichkurve ist von Zeit zu Zeit zu kontrollieren. Der Diphenylgehalt berechnet sich nach der Formel:

$$[(E\,{}^{263}_{5\text{ cm}} - 0{,}1) \cdot 0{,}625 \cdot 5 \cdot 100]/\text{g Einwaage} = \text{mg Diphenyl/100 g Frucht.}$$

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 158—163 (1958). Chem. Untersuchungsamt Saarland, Saarbrücken. — [2] Kaiser, H., u. W. Lang: Dtsch. Apotheker-Ztg. **91**, 163 (1951). B. Rossmann

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Die quantitative Bestimmung der Aerosole von Paraffin und Ceresin in der Atmosphäre von Industriebetrieben* läßt sich nach D. P. Senderichina[1] auf folgende Arten durchführen: *a) Erdöl-Paraffin* enthaltende Luft führt man mit der Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/min durch eine Glasfritte Nr. 2, wäscht das Filter danach gut mit Äthyläther aus und pipettiert von der entstandenen Lösung 1 ml in die 1 cm-Küvette eines Colorimeters. Man gibt 4 ml Äthanol zu und kühlt auf 0° C ab; nach 10—15 min tritt die Ausscheidung des gelösten Paraffins in Form einer emulsionsähnlicher Trübung ein, deren optische Durchlässigkeit colorimetrisch bestimmt wird. — *b) Synthetisches Paraffin.* Man verfährt wie unter a), verdampft aber die zuerst erhaltene ätherische Lösung zur Trockne und löst den Rückstand in 5—10 ml Äthanol von 50—60° C. 2 ml dieser Lösung werden mit 2 ml dest. Wasser versetzt, worauf die Trübung gemessen wird. — *c)* Der Gehalt der Luft an *synthetischem Ceresin* kann nur durch Gewichtsbestimmung ermittelt werden; nach Durchsaugen der Luft (2 l/min) wäscht man das Filter gut mit warmem Benzin, verdampft die entstandene Lösung in einer Porzellanschale mehrmals mit einigen Portionen Benzin zur Trockne ab und wägt das zurückbleibende Ceresin. — Die gemessenen optischen Durchlässigkeiten in den Fällen a), b) sind der Konzentration der Stoffe proportional und lassen sich genau mit Hilfe einer Eichgeraden quantitativ auswerten, die mit Standardlösungen (1 mg Paraffin in 1 ml Äthyläther oder Äthanol) gewonnen wird. Mit den Bestimmungsverfahren werden bis 90% des Gehaltes an vorhandenem Paraffin oder Ceresin in der untersuchten Luftprobe erfaßt.

[1] Gig. i San. **23**, Nr. 8, 77—78 (1958) [Russisch]. F. F. Erisman-Forsch.-Inst. Hygiene und Sanitätswesen, Moskau (UdSSR). M. Hřivnáč

Eine neue Methode zur selektiven Bestimmung von Tetrachloräthan und ihre Anwendung im Arbeitssanitätswesen geben K. Zsupán und B. Varga[1] an. Die partielle Hydrolyse von Tetrachloräthan kann neben anderen Alkylchloriden in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Diäthylamin, Pyridin, N-Äthylpyridin oder Ammoniak laut $CHCl_2\text{-}CHCl_2 + OH^- \rightarrow CHCl = CCl_2 + Cl^- + H_2O$, ohne weitere Chlorabspaltung aus dem Trichloräthylen, ausgeführt werden. Die Hydrolyse

ist derart selektiv, daß Tetrachloräthan auch in Lösungsgemischen mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, oder in der Luft von Arbeitsräumen richtige Ergebnisse liefert. — *Ausführung.* Man beschickt eine 250 ml-Gaswaschflasche mit 50 ml wasserfreiem Alkohol, kühlt mittels Eis/Kochsalz-Kältemischung auf −18° C und saugt binnen 10—12 min 40—50 l Luft durch. Der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung werden 20 ml entnommen, die man mit 5 ml konz. Ammoniak versetzt, mit 25 ml Wasser verdünnt und unter Rückfluß 20 min kocht. Die erkaltete Lösung wird mit 2 n Salpetersäure neutralisiert, mit 1 ml der Säure im Überschuß versetzt, auf 100 ml verdünnt, und nach Zufügen von 2 ml 0,1%iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung mit 0,01 n Quecksilber(II)-nitratlösung bis zum Farbumschlag Gelb-Violett titriert. — Für 0,1—2,5 mg Tetrachloräthan wird die turbidimetrische Methode von F. Alten und E. Hille[2] verwendet. In der Luft von Arbeitsräumen können bis 0,005 mg je Liter bestimmt werden. Soll Tetrachloräthan in Lösungsmitteln bestimmt werden, bereitet man eine alkoholische Lösung und verfährt wie angegeben.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **12**, 267—268 (1957) [Ungarisch]. Hajdusági Gyógyszergyar, Debrecen (Ungarn). — [2] Mikrochemie **19**, 118 (1936); vgl. diese Z. **112**, 75 (1938). J. Plank

Die in den Verunreinigungen der Stadtluft enthaltenen Aldehyde weisen E. Sawicki, T. Stanley und T. Hauser[1] durch Bildung eines *Arylidendi-(trifluoracetats)* mit Trifluoressigsäureanhydrid und Kondensation mit Fluoranthen nach. — *Arbeitsweise.* 1 ml einer 5%igen chloroformigen Fluoranthenlösung wird mit 1 ml des in Chloroform gelösten Aldehyds gemischt. Nach Zugabe von 0,8 ml Trifluoressigsäureanhydrid wartet man 5 min und verd. auf 10 ml mit Trifluoressigsäure. Die auftretende Färbung wird notiert und das Absorptionsspektrum aufgenommen. — Aliphatische Aldehyde, Ketone, und o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd geben keine Farbreaktion. Für *o-Phthalaldehyd, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Mesitylenaldehyd, Anisaldehyd, o-Äthoxylbenzaldehyd, Vanillin, 2-Naphthaldehyd, Piperonal, 1-Naphtaldehyd, 1-Pyrenaldehyd* und *9-Anthracenaldehyd* sind die Färbungen und Maxima des Spektrums angegeben. Die mit diesem Farbtest möglichen weiteren Nachweise werden erörtert.

[1] Chemist-Analyst **47**, 31—32 (1958). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). B. Rossmann

Eine schnelle, zuverlässige polarographische Methode zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Luft und Gasgemischen durch Aufnahme der polarographischen Wellen ihrer Semicarbazone gibt D. M. Coulson[1] an. — Untersucht werden die *Semicarbazone von Aceton, Methylisobutylketon, Acetaldehyd, Formaldehyd, Cyclohexanon, Butyraldehyd, Crotonaldehyd* und *Acrolein* in einem Acetatpuffer bei p_H 4,6. Ihre Halbwellenpotentiale sind der Reihe nach — 1,3, — 1,3, — 1,16, — 1,05, — 1,2, — 1,11, — 1,06, — 0,99 V gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Diffusionsströme sind direkt proportional der Semicarbazonkonzentration. Die Diffusionsstromkonstanten ($i_d/cm^{2/3}\,t^{1/6}$) liegen alle bei etwa 7 im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-1} mMol. Polarographiert wird aus einer Elektrolytlösung, die je 0,1 m an Essigsäure, Natriumacetat, Natriumchlorid und Semicarbazid ist und als Maximumunterdrücker 0,0016% Triton X 100 enthält. Zur Bestimmung von *Carbonylverbindungen in Luft und Gasgemischen* wird der Gasstrom direkt in die Elektrolytlösung eingeleitet, worauf man die Carbazonkonzentration polarographisch ermittelt. Zur Absorption der Carbonylverbindungen verwendet man am besten eine Ganzglasapparatur mit kleiner Glasfritte ohne Schliffe und Stopfen. Um Störungen durch Stoffe aus dem Glas zu vermeiden, reinigt man die Apparatur zuvor mit einer Semicarbazidlösung. Für Testbestim-

mungen mit bekannten Carbonylgasgemischen verdampft man ein geringes Volumen der benzolischen Lösung einer bekannten Menge Carbonylverbindung in eine entsprechende Menge Luft und leitet das Gasgemisch durch die Elektrolytlösung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 284—292 (1958). Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif. (USA). R. Fresenius

I. B. Kogan[1] beschreibt zur *Bestimmung von Benzanthron (BA) in der Luft* drei Verfahren, die sich auch zur Bestimmung von *Brombenzanthron* eignen. — *1. Die colorimetrische Bestimmung* beruht auf der Messung der Intensität der orangeroten Farbe der stark schwefelsauren BA-Lösung. Bei größeren BA-Mengen von 3—5 μg/l füllt man die Luftprobe in einen leergepumpten Ballon, in den man dann 3 ml Methanol einfüllt, schüttelt und auf 5 ml ergänzt. Bei kleineren Gehalten saugt man die Luft mit der Geschwindigkeit 10 l/min durch ein Rohr mit Watte (mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet), wäscht die Watte dann mit einigen Millilitern Methanol aus und füllt zur Marke (5 ml) auf. 1 ml der einen oder anderen Lösung wird mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man vergleicht die hellorange Färbung mit gleichartig hergestellten Standardlösungen. Die Empfindlichkeit beträgt 2 μg BA in 3 ml CH_3OH. 2—20 μg BA in 3 ml Lösung können mit einem Fehler von $\pm$ 10—15% erfaßt werden. *2. Polarographische Bestimmung.* Man entnimmt die Probe wie oben, als Absorbens dient 80%ige Methanollösung. Man versetzt 1 ml der Lösung mit 1 ml 0,1 n Schwefelsäure, entfernt den Sauerstoff durch einen Wasserstoffstrom (10 min) und polarographiert (die CO-Gruppe des BA wird an der Hg-Tropfelektrode reduziert); das Halbwellenpotential in dieser Grundlösung beträgt — 0,9 V. Im Bereich 50—300 μg BA besteht lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration. *3. Die Fluorescenzmethode* beruht auf der Messung der rotorange Fluorescenz der BA-Lösungen in konz. Schwefelsäure. Die Fluorescenzintensität ist der BA-Konzentration proportional. Bei Beobachtung im Licht der Quecksilber-Quarzlampe beträgt die Nachweisempfindlichkeit 0,02 μg BA. — *Brombenzanthron* gibt in konz. Schwefelsäure eine kirschrosa Färbung. Die kleinste colorimetrisch bestimmbare Menge beträgt 2 μg/3 ml. Die orangegelbe Fluorescenz ermöglicht die Bestimmung von 0,07 μg Br-BA, während die polarographische Bestimmung ab 50 μg Br-BA gute Ergebnisse liefert.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 291—293 (1958) [Russisch]. Ukrain. Inst. für Arbeitshyg. u. Berufserkrankungen. A. v. Wilpert

Eine Apparatur zur kontinuierlichen konduktometrischen Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Gasen hat J. Waclawik[1] entwickelt. Das durch Oxydation mit Jodpentoxyd erhaltene Kohlendioxyd wird in Natronlauge gelöst, deren Leitfähigkeit sich dadurch ändert. Die CO_2-haltige Lauge wird elektrolytisch regeneriert und im Kreislauf geführt. — Das mit Silicagel, Ascarit, Silicagel, welches SO_3 adsorbiert enthält, rauchender Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd sorgfältig gereinigte und getrocknete Gas kann durch einen Dreiwegehahn entweder durch zwei mit Jodpentoxyd bzw. Silberwolle beschickte Öfen oder zur Bestimmung des Nullwertes, daran vorbei geleitet werden. Bei einer dritten Hahnstellung schließlich geht nur $^1/_{10}$ des Gasstromes durch die Öfen, wodurch der Meßbereich erweitert wird (bis 0,01 Vol-% und bis 0,1 Vol-%). Nach der Oxydation durchläuft das Gas die Leitfähigkeitszelle, die mit einer zweiten Zelle, durch die reine Natronlauge fließt, durch Brückenschaltung verbunden ist. Bei der CO_2-Absorption vermindert sich die Leitfähigkeit. Nach Beendigung der Messung wird die Lösung durch Elektrolyse (10—20 mA) regeneriert. Das gebildete CO_2 wird durch den Gasstrom herausgespült. Kathoden- und Anodenraum sind durch eine poröse Glasfritte getrennt.

[1] Chim. analytique **40**, 247—249 (1958). Inst. Chim. Générale, Warschau (Polen). G. Denk

Zur Bestimmung des Cyangehaltes in Kokereigasen absorbieren S. M. Goljand und N. V. Adoneva[1] HCN und $(CN)_2$ in Natriumpolysulfidlösung: $HCN + Na_2S_3 \rightarrow NaSCN + NaHS + S$; $(CN)_2 + Na_2S_3 \rightarrow 2\,NaSCN + S$ und ermitteln das entstandene Rhodanid nach der Bromcyanmethode von E. Schulek[2]. — *Analysengang.* Aus einem mit Kochsalzlösung gefüllten Gasometer leitet man das Gas (10—12 l) mit der Geschwindigkeit von 6—10 l/Std durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen, die mit je 2,5 ml 1 m Natriumpolysulfidlösung (240 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ + 64 g Schwefel im Liter) und je 2,5 m Wasser beschickt sind. Nach der Absorption spült man die Lösung aus den Waschflaschen in einen 250 ml-Schliffkolben, gibt 2 n Schwefelsäure bis zur gegen Methylorange schwach sauren Reaktion hinzu und macht dann mit einigen Tropfen 10%igem Ammoniak wieder schwach alkalisch. Man füllt dann mit Wasser auf etwa 50 ml auf und erhitzt zum Sieden. Nach Abkühlung versetzt man mit 10 ml 2 n Schwefelsäure und mit gesätt. Bromwasser bis zur Orangefärbung. Man läßt den Kolben verschlossen 2—3 min stehen, entfernt den Bromüberschuß mit 2 ml 5%iger Phenollösung oder 3 ml konz. Ameisensäure. Wenn die Lösung nach einigen Minuten nicht farblos geworden ist, fügt man noch weiteres Phenol oder Ameisensäure zu. Man läßt 15 min stehen, gibt dann 1 g KJ zu und titriert nach weiteren 10—15 min das frei gewordene Jod wie üblich mit 0,1 n oder 0,05 n Natriumthiosulfatlösung. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 1,35 mg HCN.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 541—542 (1958) [Russisch]. Wiss. Forsch.-Inst. f. Gasreinigung u. Moskauer Kokereigaswerk. — [2] Diese Z. **62**, 337 (1923).

K. Hertzog

Kontinuierliche Bestimmung der Stickoxyd-Konzentration im Kokereigas. M. T. Borok[1] beschreibt den Bau eines Ozonisators, mit welchem man das in der Prüfluft vorhandene NO zu NO_2 oxydiert. Der Apparat unterscheidet sich von anderen bekannten Apparaten vorteilhaft dadurch, daß er bei weitem nicht so rasch durch das Prüfgas verschmutzt wird (Verstopfung des keramischen Röhrchens durch ungesättigte KW-Stoffe). CO und H_2 beeinflussen den O_3-Gehalt des Gasgemisches kaum, hingegen bringen 2—3% Äthylen im Gas die Ozonmenge rasch zum Verschwinden. Das Gas wird durch ein Absorptionsgefäß mit NaOH von H_2S und NO_2, durch ein weiteres kleineres mit 10%iger Schwefelsäure von Ammoniak gereinigt. Kokereigase müssen vor dem Eintritt in den Apparat mit aktivierter Kohle gereinigt werden, weil sonst die Angaben des NO-Gehalts zu niedrig ausfallen. Der Ozonisator wird mit einem Strom von 0,3—0,5 A betrieben. Als Absorbens für NO_2 dient eine wäßrige Lösung von m-Phenylendiamin, die gebildete NO_2-Menge wird automatisch unter Verwendung eines Lichtfilters (SS-8) photocolorimetriert, und zwar mit einer Verzögerung von 7—8 min bei einer Skala für 0—18 ml NO_2/m^3. Man kann die Skala für größere Empfindlichkeit für den Bereich 0—3 ml umbauen, wenn man 15 min Verzögerung zuläßt (die übliche Menge übertrifft nicht 1,5 ml, es kommen nur kurze Sprünge bis 9 ml NO vor). Die Meßfehler übersteigen nicht 3%.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1420—1424 (1957) [Russisch]. Konstruktionsbüro für analyt. Apparatebau der SU.

A. v. Wilpert

Die Bestimmung des extrahierbaren Schwefels in Wässern und in Sedimenten, in denen der Schwefel als Produkt der Tätigkeit von Mikroorganismen entsteht, gelingt nach J. Hanušová und J. Čuta[1] durch Extraktion mit Petroläther und Weiterbehandeln in der organischen Lösung nach J. K. Bartlett und D. A. Skoog[2], also Überführen in Rhodanid und Photometrieren der mit Eisen(III)-chlorid erhaltenen Färbung. — *Ausführung. a) Bestimmung in Wässern.* Man versetzt 50—200 ml des zu untersuchenden Wassers im Schüttelkolben mit 2 ml gesätt.

$HgCl_2$-Lösung zur Beseitigung des störenden Einflusses von Sulfiden und fügt ein bekanntes Volumen (20—50 ml) Petroläther zu. Die Mischung schüttelt man mäßig zweimal je 1 min durch und läßt danach unter Wasserkühlung 10 min stehen. Hierauf pipettiert man 5 ml der Petrolätherschicht in einen 25 ml-Meßkolben, gibt 15 ml NaCN-Lösung (0,1 g NaCN in 100 ml eines Aceton-Wassergemisches 100 : 5 Vol-Teile) zu und füllt nach 2 min Stehen mit dem Aceton-Wassergemisch zur Marke auf. Von dieser Lösung mischt man 12,5 ml mit 12,5 ml $FeCl_3$-Lösung (0,4 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ gelöst in 100 ml des Aceton-Wassergemisches) und mißt die optische Durchlässigkeit der entstandenen Färbung bei 540 mμ gegen eine Blindlösung. Die Eichkurve wird mit Standardlösungen (50 mg Stangenschwefel in 1 l Petroläther gelöst) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *b) Zur Schwefelbestimmung in Sedimenten* schüttelt man 2—5 g Einwaage im 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml Wasser und etwa 0,5 g $HgCl_2$, fügt nach 5 min 20—50 ml Petroläther hinzu und verfährt weiter wie oben beschrieben. — Nach dem Verfahren können 12,5 μg Schwefel auf etwa $\pm$ 12%, 62,5 μg Schwefel auf etwa 4% genau erfaßt werden.

[1] Čsl. Hyg. **3**, 281—285 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Hygiene. Prag (ČSR). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1008 (1954); vgl. diese Z. **145**, 159 (1955).
M. Hřivňáč

Zur Schnellbestimmung von Zinn, Kupfer, Blei, Eisen und Nickel in Rotguß und Bronzen empfiehlt H. Wiedmann[1] folgende *Arbeitsvorschriften. Zinn.* 1 g Späne werden in 20 ml Salzsäure (D 1,19) und 5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung gelöst, mit 20 ml 4%iger Quecksilberchloridlösung und 10 ml 30%iger unterphosphoriger Säure versetzt und etwa 5 min gekocht, bis die Lösung beinahe klar geworden ist. Nach dem Abkühlenlassen im Kohlensäurestrom versetzt man mit einigen Stückchen Marmor, 25 ml 25%iger Aluminiumrhodanidlösung, 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und titriert bei weniger als 15° C mit 0,1 n Jodlösung gegen Stärke als Indicator. — *Kupfer.* 0,5 g Späne werden in einem Gemisch von 10 ml 40%iger Weinsäurelösung und 15 ml Salpetersäure (1 : 1), bei hohen Zinngehalten unter Zugabe von 4—5 Tr. Salzsäure (D 1,19) gelöst. Man fügt 1 ml 5%ige Sulfaminsäurelösung zu, kocht bis zur Vertreibung der Stickstoffoxyde und versetzt nach sofortigem Abkühlen mit 25 ml Wasser, 1 g Harnstoff sowie 10 ml 30%iger Natriumpyrophosphatlösung. Nach Zugabe von 25 ml Rhodanidjodidlösung (50 g Kaliumrhodanid und 6 g Kaliumjodid in 1000 ml Wasser) wird das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung (40 g/1000 ml; Einstellung gegen eine Normalrotgußprobe), zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung, titriert. — *Blei, Eisen und Nickel.* 1 g Späne werden mit 5 ml 10%iger Natriumchloridlösung sowie 25 ml Salpetersäure (1 : 1) gelöst, mit 0,2 g Blei in Form einer Bleinitratlösung versetzt und in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt (= Stammlösung). — *Blei.* 20 ml der Auffüllung werden nacheinander mit 15 ml Wasser, 10 ml 10%iger Weinsäurelösung, 5 ml Triäthanolaminlösung (30 ml werden mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt), 20 ml Ammoniak (1 : 1), 10 ml Pufferlösung (54 g Ammoniumchlorid und 350 ml konz. Ammoniak in 1000 ml), 30 ml Wasser, 10 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung, 5 ml 0,4%iger Magnesiumkomplexonatlösung und einer Spatelspitze Indicatorgemisch (0,25 g Eriochromschwarz T werden mit 100 g Natriumchlorid verrieben) versetzt. Dann wird mit ÄDTA-Lösung (18,61 g Na-Salz werden zu 500 ml aufgefüllt und 50 ml dieser Lösung zu 1000 ml verdünnt: 1 ml = 0,51% Pb) von Weinrot nach Reinblau titriert. Die wegen eines besseren Umschlages absichtlich zugesetzte Bleimenge wird abgezogen. — *Eisen.* 5 ml der Stammlösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 20 ml 10%iger Sulfosalicylsäurelösung, 20 ml 40%iger Ammoniumacetatlösung und 10 ml 20%iger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach Auffüllen zur Marke wird sofort gegen Wasser photometriert

(Elko II, Filter S 47 E, Glühlampe, 2 cm-Küvette). — *Nickel.* In einem Schütteltrichter werden 5 ml Stammlösung mit 4 ml Ammoniak (1 : 8) versetzt und aus Kippipetten der Reihe nach 5 ml 10%ige Natriumtartratlösung, 7,0 ml Natriumthiosulfat-Ammoniumacetatlösung (100 g Ammoniumacetat werden in 250 ml Wasser gelöst, mit konz. Ammoniaklösung bis p_H 9,2 versetzt und nach Zugabe von 200 g Natriumthiosulfat auf 500 ml aufgefüllt), 5 ml 20%ige Hydroxylammoniumhydrochloridlösung sowie 2 ml 0,5%ige Dimethylglyoximlösung hinzugegeben, wobei nach jedem Reagenszusatz geschüttelt wird. Der ausgefallene Nickelniederschlag wird durch 30 sec langes Schütteln mit 25 ml Chloroform extrahiert, die Chloroformschicht über 2 g Natriumsulfat kurz getrocknet und gegen Chloroform photometriert (Elko II, Filter S 38, Glühlampe, 1 cm-Küvette). — Die Beleganalysen stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung zu den Sollwerten. Zur Zinnbestimmung benötigt man etwa 15 min, während die anderen Bestimmungen innerhalb 10 min und darunter durchgeführt werden können.

[1] Z. Metallkunde **49**, 545—548 (1958). H. Garschagen

Die radiometrische Titration von Silber in Kupfer- und Bleilegierungen empfiehlt V. I. Plotnikov[1] in Anlehnung an das von I. P. Alimarin und I. M. Gibalo[2] vorgeschlagene Verfahren: Man löst 20 g Legierung in konz. Salpetersäure, filtriert und füllt das Filtrat zu 1 l auf, derart, daß die Lösung schließlich 10% HNO_3 enthält. Einem aliquoten Teil der Lösung wird eine genau bestimmte Menge $^{110}AgNO_3$ zugesetzt. Dann wird mit 0,005 n oder 0,1 n Salzsäure in der Weise titriert, daß man nach jeder Reagenszugabe 1 ml der Lösung zentrifugiert und in der überstehenden klaren Lösung die Strahlungsintensität mißt. Die Auswertung erfolgt graphisch unter Berücksichtigung der zugesetzten ^{110}Ag-Menge. Bei einem Zeitbedarf von 40—50 min beträgt der Fehler, auch bei 400fachem Überschuß von Kupfer oder Blei, nicht mehr als 5%. Bi, As, Sb, Se stören nicht.

[1] Zavodskaja Laborat **24**, 927—928 (1958) [Russisch]. Allunions-Forsch.-Inst. f. Buntmetalle (UdSSR). — [2] Zavodskaja Lab. **21**, 1022 (1955) [Russisch].

H. Wunderlich

Die Spektralanalyse von Reinstzink führen D. M. Švarc und L. N. Kaporskij[1] nach vorhergehender Anreicherung durch Vakuumsublimation durch. Die Probe (4—5 g) wird bei $3—5 \cdot 10^{-2}$ Torr etwa 2 Std auf 500° ± 10° C erhitzt und der Rückstand zur Spektralanalyse eingesetzt. Durch Verwendung von radioaktiven

Tabelle

zu bestimmendes Element	Analysenlinie Å	Konzentrationsbereich %		Fehler ± %
Blei	2833,069	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$		23
Kupfer	3273,962	$5 \cdot 10^{-6}$ —	$5 \cdot 10^{-3}$	25
Antimon	2839,989	$5 \cdot 10^{-6}$ —		20
Wismut	3067,716	$5 \cdot 10^{-6}$ —		23
Zinn	2598,062	$1 \cdot 10^{-5}$ —		20
Cadmium	2288,018	$2 \cdot 10^{-5}$ —		12—15

Isotopen wird festgestellt, daß bei der Vakuumsublimation Antimon und Zinn zu 80—90%, Eisen und Kobalt zu 90—98% im Rückstand verbleiben. Die Unterschiede haben jedoch keinen Einfluß auf das Analysenresultat, da bei jeder Analyse eine Standardprobe ähnlicher Zusammensetzung unter gleichen Bedingungen untersucht wird. Nach diesem Verfahren lassen sich Blei, Kupfer, Antimon, Wismut

und Zinn bestimmen (siehe Tabelle). Cadmium sublimiert mit Zink gemeinsam ab und wird in der Ausgangssubstanz bestimmt. Die Auswertung erfolgt mit Eichdiagrammen.

[1] Zavodskaja Laborat **23**, 1309—1313 (1957) [Russisch]. Inst. „Gypronikel".
H. WUNDERLICH

Zur polarographischen Bestimmung von Indium in Zink und in Zinklegierungen mit niedrigem Aluminiumgehalt geben G. F. REYNOLDS und H. I. SHALGOSKY[1] in Erweiterung der früher beschriebenen Methode mit dem square-wave-Polarographen[2] eine neue *Vorschrift* an, nach der auch mit dem gewöhnlichen Polarographen gearbeitet werden kann: 10 g der Legierung (mit höchstens 0,01% Al) werden in 45 ml 10 n Salzsäure gelöst, nach Zugabe von 2 Tr. Kresolrotlösung mit 1 n Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb titriert. Dann werden 0,5 g ZnO-Pulver zugesetzt. Man rührt 10 min, filtriert (Whatman Nr. 541) und wäscht den Niederschlag, der das Indium mit enthält, 3mal mit Wasser. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit 10 m Salzsäure gelöst und zusammen mit Waschwasser zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 1 ml 5 n Salzsäure aufgenommen, mit 0,5 ml 20%iger Hydrazinhydrochloridlösung, 0,5 ml 10 m Natriumformiatlösung und 0,5 ml 0,2%iger Stärkelösung versetzt, auf 60° C erwärmt, abgekühlt, in der Polarographierzelle 10 min mit Stickstoff behandelt und schließlich von —0,375 bis —0,75 V mit Quecksilber als Anode polarographiert. Die Indiumstufe bei —0,53 V wird ausgemessen, ihre Höhe mit Eichpolarogrammen verglichen, für welche 62,5 g ZnO in 155 ml 10 n Salzsäure gelöst, mit 1 n Natronlauge bis zur Gelbfärbung von Kresolrot titriert und auf 500 ml aufgefüllt werden. Zu 100 ml wird eine entsprechende Menge Standardlösung zugesetzt, die durch Auflösen von 0,0121 g Indiumoxyd oder 0,010 g Indium in 5 ml 10 n Salzsäure und Auffüllen auf 250 ml hergestellt ist. (1 ml entspricht 4 ppm in der Probe). Auf Grund von Vergleichsversuchen mit radioaktivem Indium (^{114}In) wird bewiesen, daß mindestens 95% des Indiums erfaßt werden. Die Stufenhöhe ist einem Gehalt von 1—10 ppm linear proportional. Cu und Pb beeinflussen die Ergebnisse nicht.

Bei Gehalten von 4% *Aluminium (Mazak-Legierung)* wird von G. F. REYNOLDS und H. I. SHALGOSKY[3] zur *polarographischen Indiumbestimmung in bleifreien Zinklegierungen* als weitere *Arbeitsvorschrift* angegeben: Man löst 10 g Legierung in 45 ml 10 n Salzsäure und erwärmt zur Beendigung der Auflösung unter tropfenweiser Zugabe von 100 vol%igem Wasserstoffperoxyd. Die Lösung wird dann auf 15 ml eingeengt und auf 18 ml aufgefüllt. 9 ml davon werden auf 10 ml aufgefüllt (Lösung A), die restlichen 9 ml mit 1 ml 5 m Kaliumjodidlösung vermischt (Lösung B). Lösung A wird nach Behandeln mit Stickstoff (10 min) von —0,25 bis —0,75 V gegen die Bodenanode polarographiert, um die Bleistufe bei —0,45 V zu vermessen. Lösung B wird nach Behandeln mit Stickstoff von 0 bis —0,375 polarographiert. Die Indiumstufenhöhe bei —0,23 V wird um die Höhe der Bleistufe korrigiert. Zur Aufnahme der Eichpolarogramme werden 12,5 g ZnO in 40 ml 10 n Salzsäure gelöst und mit Indium-Standardlösung versetzt (wie bei Al-freien Legierungen siehe oben). Bei höheren Bleigehalten (> 20 ppm) fallen die Indiumanalysen zu hoch aus.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 607—611 (1958). Ministry Supply, Royal Arsenal, Woolwich (England). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 345 (1958); vgl. diese Z. **165**, 295 (1959). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 612—615 (1958).
K. CRUSE

Zur spektralanalytischen Bestimmung der verschiedenen Legierungsbestandteile in Titan überführen L. N. FILIMONOV, A. I. ESSEN und Z. A. ZACHAROVA[1] die Probe durch 1—2stündiges Erhitzen auf 1100° C in die entsprechenden Oxyde. Dieses Oxydgemenge wird mit der gleichen Gewichtsmenge Kupfer(II)-oxyd gemischt. Aus dieser Oxydmischung werden kleine Briketts (⌀ 6 mm) mit einem

Gewicht von 0,5 g gepreßt, deren Schmelzpunkt etwa 1100° C beträgt. Diese Briketts werden auf die leicht ausgehöhlte Graphitkathode gelegt und mit einer Kupferanode abgefunkt. Nach etwa 25 sec ist die Probe geschmolzen, dann kann das Spektrum aufgenommen werden. Zum Vergleich dienen synthetische Oxydgemische ähnlicher Zusammensetzung. Nach dieser Methode lassen sich Mn, Fe, Si, W, Ni, Co, V, Cr und Nb von 0,2—0,01%, Mg bis zu 0,003%, Al bis zu 0,005%, und Mo bis zu 0,0005% mit befriedigender Genauigkeit bestimmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1313—1315 (1957) [Russisch]. Inst. „Gyprocvetmetobrabotka". H. WUNDERLICH

Die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen in Zirkonium und Zirkoniumoxychlorid erfolgt nach L. SILVERMAN und K. TREGO[1] durch Messung der Lichtabsorption des Eisen(III)-chlorids bei 360 mμ in 1:1 salzsaurer Lösung ohne vorhergehende Abtrennung von Zirkonium. Da die Löslichkeit des Zirkoniumoxychlorids in Salzsäure (1:1) etwa 1 g/100 ml beträgt, können Eisengehalte > 20 ppm direkt bestimmt werden, während kleinere Mengen bis herab zu 4 ppm und niedriger vorher angereichert werden müssen. — *Bestimmung in Zirkoniummetall. Gehalte > 20 ppm Fe.* 1,00 g Probe wird in einer Platinschale mit 3 ml Wasser bedeckt und durch tropfenweise Zugabe von 2,5 ml Flußsäure gelöst. Nach Versetzen mit 4 ml konz. Salzsäure sowie 1,2 g fester Borsäure wird fast zur Trockne eingedampft, mit etwa 75 ml Salzsäure (1:1) in der Wärme gelöst und mit Salzsäure (1:1) in ein Becherglas übergespült. Man gibt 1—2 Tr. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, dampft etwa auf die Hälfte ein, füllt mit Salzsäure (1:1) in einem 100 ml-Meßkolben auf und photometriert diese Lösung bei 360 mμ (Beckman-Spektralphotometer, Modell DU). Ein Blindwert wird mit Hilfe von eisenfreiem Zirkoniumoxychlorid (siehe unten) in analoger Weise mitangesetzt. — *Gehalte < 20 ppm Fe.* 5,00 g Zirkonium werden in einer geräumigen Platinschale wie oben mit 5 ml Wasser und 13 ml Flußsäure gelöst und mit 20 ml konz. Salzsäure sowie 6 g Borsäure fast zur Trockne eingeengt. Nach Zugabe von 10 ml Salzsäure (3:1) kühlt man, filtriert vom ausgefallenen Zirkoniumoxychlorid ab und wäscht mit wenig kalter Salzsäure (3:1) nach. Das Filtrat, welches quantitativ das Eisen enthält, wird mit 75 ml Salzsäure (1:1) versetzt und in der oben beschriebenen Art weiterbehandelt. Bei sehr kleinen Eisengehalten können 10 g Metall mit der doppelten Reagentienmenge gelöst und angereichert werden. — *Bestimmung in Zirkoniumoxychlorid. Gehalte > 20 ppm Fe.* 1 g Zirkoniumoxychloridhydrat wird in 1—2 ml Wasser gelöst, nach Versetzen mit 25 ml Salzsäure (1:1) sowie 2 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung auf die Hälfte eingedampft, in einem 25 ml-Meßkolben mit Salzsäure (1:1) aufgefüllt und die Lösung bei 360 mμ photometriert. — *Gehalte < 20 ppm Fe.* 25 g Probe werden nach Lösen in 25 ml Wasser mit 35 ml konz. Salzsäure fast zur Trockne gedampft und mit 15 ml Salzsäure (3:1) versetzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und wie bei Zirkoniummetall weiterverfahren, nur wird die meßfertige Lösung zu 100 ml aufgefüllt. — *Eichkurve.* 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, und 0,5 mg Eisen in Form einer Standardlösung [0,10 g Eisendraht in 1000 ml Salzsäure (1:1)] werden zu je 1 g eisenfreiem Zirkoniumoxychlorid (handelsübliches Salz wird durch Umfällung in der oben beschriebenen Weise eisenfrei gemacht) gegeben, mit 1 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung sowie 25 ml Salzsäure (1:1) zur Hälfte eingedampft und die auf 25 ml mit Salzsäure (1:1) aufgefüllte Lösung bei 360 mμ photometriert. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. — Nach den Beleganalysen erfolgt bei der Anreicherung eine quantitative Abtrennung des Eisens vom Zirkoniumoxychloridrückstand. Kupfer und Zinn stören die Eisenbestimmung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 299—303 (1958). Div. North Amer. Aviation Inc., Canoga Park, Calif. (USA). H. GARSCHAGEN

Zur Wasserstoffbestimmung in Tantal, Niob und Uran kann man nach A. N. Zajdel' und K. I. Petrov[1] mit Vorteil die bereits früher[2] für die Bestimmung von Wasserstoff in Stahl, Zirkonium und Titan beschriebene Isotopenmethode verwenden. Zur Einstellung des Isotopengleichgewichts von Wasserstoff und Deuterium, genügt für Niob und Tantal 15 min langes Erhitzen auf eine Temperatur von 800° C, bei Uran muß 30 min auf 1000° C erhitzt werden. Wie bereits früher[2] angegeben, ist es bei der Methode nicht nötig, den gesamten Wasserstoff aus der Metallprobe zu entfernen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt bei einer Einwaage von 1 g Metall $1 \cdot 10^{-4}$ %, der mittlere quadratische Fehler ist $\pm$ 8 bis $\pm$ 10%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1000—1001 (1958) [Russisch]. — [2] Zajdel', A. N., A. A. Petrov, u. G. V. Vejnberg: Spektral-Isotopenmethode der Wasserstoffbestimmung in Metallen, L.G.U. (1957); Zajdel', A. N., u. A. A. Petrov: Ž. Techn. Fiziki **25**, 2571 (1955); Zajdel', A. N., u. K. I. Petrov: Zavodskaja Laborat. **22**, 923 (1956); vgl. diese Z. **155**, 460 (1957). H. Nieswand

Eisen, Stahl. *Eine neue Methode zur Bestimmung von Bor in hochlegierten Stählen* gründet S. Wakamatsu[1] auf die Beobachtung, daß Borsäure in saurer Lösung nicht flüchtig ist. Das Probematerial kann deshalb mit Königswasser oder einer anderen geeigneten Säure zersetzt und nach Zugabe von Schwefel- und Phosphorsäure zur Dehydratisierung und Vertreibung der flüchtigen Säuren bis zum Rauchen erhitzt werden. Der Rückstand wird anschließend in bekannter Weise 2mal mit Methanol destilliert und das Destillat bei 80—90° C zur Trockne eingedampft. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit konz. Schwefelsäure wird mit Carminlösung 10 min auf 70 $\pm$ 5° C erhitzt und das Bor anschließend photometrisch bestimmt.

[1] Jap. Analyst **7**, 372—376 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toto Seiko Co (Japan). H. Garschagen

Zur Bestimmung geringer Mengen Kohlenstoff in Eisen, Stahl und Eisenlegierungen wird nach H. Gotô, T. Watanabe und K. Suzuki[1] die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete CO_2 in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren, nachdem beim Verbrennen mitentstandenes SO_2 vorher mittels Chromsäure und Calciumchlorid entfernt worden ist. Das ausgefrorene CO_2 wird anschließend bei bekannten Druck verdampft und durch Volumenmessung bestimmt. Die von W. G. Smiley[2] bzw. B. D. Holt[3] angegebenen Apparaturen werden von dem Verf. vereinfacht (Einzelheiten im Original). Innerhalb 24—26 min können kleinste Kohlenstoffgehalte (0,01—0,1%) mit einer mittleren Standardabweichung von 0,0005 bestimmt werden.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 96—102 (1958). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1098 (1955); vgl. diese Z. **150**, 458 (1956). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1500 (1955); vgl. diese Z. **152**, 230 (1956). H. Garschagen

Über eine hochempfindliche Bestimmung des Schwefels und die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel berichten W. Koch, S. Eckhard und H. Malissa[1] in Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]. Ebenso wie Kohlenstoff kann auch der Schwefel in Eisenwerkstoffen durch registrierte Leitfähigkeitsänderung bestimmt werden, wobei die Probe im Sauerstoffstrom bei etwa 1350° C verbrannt und das entstandene Schwefeldioxyd in geeigneten Lösungen absorbiert wird. Die Empfindlichkeit des Verfahrens hängt sehr stark von Zusammensetzung und Konzentration der Absorptionslösung ab. Bei Schwefelmengen unter 100 μg eignet sich am besten eine 0,004 n Thalliumchloridlösung, welche durch Zugabe von verd. Salzsäure auf p_H 3 eingestellt ist. Oberhalb 100 μg Schwefel kann auch gut eine

schwefelsaure 0,004 n Kaliumdichromatlösung verwendet werden. Es wird ein Gerät beschrieben (Hersteller H. Wösthoff OHG, Bochum), mit dem aus einer Einwaage sehr kleine Kohlenstoff- und Schwefelmengen bei geringerem Zeitaufwand als bisher gleichzeitig bestimmt werden können. Nach den Beleganalysen zeigen Kohlenstoffgehalte von 0,036—4,17% und Schwefelgehalte von 0,005—0,195% mittlere Abweichungen von 0,0004—0,05 bzw. 0,0003—0,004%. Weitere Einzelheiten sind in dem mit 6 Abbildungen versehenen Original enthalten.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 543—546 (1958). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf. — [2] Koch, W., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 695 (1956); vgl. diese Z. **158**, 61 (1957). H. Garschagen

Zur photometrischen Schnellbestimmung von Phosphor in Stahl und Spezialstählen wird nach M. Ura[1] der Phosphormolybdänsäurekomplex mit Isobutanol-Chloroform (2:3) extrahiert und photometriert. Silicium, Arsen und Chrom sind ohne Einfluß auf die Bestimmung, während Wolfram und Vanadium stören. Die Störung durch Vanadium läßt sich durch Reduktion ausschalten. Phosphorgehalte von 0,003—0,8% können innerhalb von 7—15 min bestimmt werden. Die mittlere Abweichung zweier Stahlproben mit 0,025 und 0,021% Phosphor betrug 0,00037 bzw. 0,00075%.

[1] Jap. Analyst **7**, 420—424 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst., Kanagawa Pref. (Japan). H. Garschagen

Zur photometrischen Bestimmung von Kobalt in Eisen und Stahl werden nach R. C. Rooney[1] Eisen und Kupfer als Kupferronkomplexe durch Chloroformextraktion entfernt, das Kobalt wird nach Zerstörung des überschüssigen Kupferrons als 2-Nitroso-1-Naphtholkomplex mit Benzol ausgeschüttelt und je nach Kobaltkonzentration bei 530 oder 365 mμ photometriert. Bei sehr großen Einwaagen wird die Hauptmenge Eisen vor der Kupferronfällung als Eisen(III)-chlorid abgetrennt. Je nach Ausführungsart können Kobaltgehalte von 0,00001—3% erfaßt werden. — *Eichkurven. 1. Bereich.* Mit Hilfe von Standardkobaltlösungen gibt man 0, 20, 50, 100, 150, 200, 250 und 300 μg Kobalt in 100 ml-Scheidetrichter, versetzt unter Schütteln mit je 1,0 ml Salzsäure (D 1,16—1,18), 20 ml 2 m Natriumacetatlösung sowie 10 ml 0,1%iger methanolischer 2-Nitroso-1-naphthollösung und läßt 2 min stehen. Dann schüttelt man 30 sec mit 20 ml Benzol, läßt nach dem Absitzen die wäßrige Schicht ab und schüttelt die benzolische Phase je 10—20 sec nacheinander mit je 10 ml Wasser, 10 ml Salzsäure, 10 ml Wasser, 10 ml 1 n Natronlauge und 10 ml Wasser. Die Benzolschicht wird in einen 50 ml-Meßkolben filtriert, aufgefüllt und in einer 1 cm-Küvette bei 530 mμ gegen Benzol photometriert. Der Meßbereich kann auf 600 μg Kobalt ausgedehnt werden, wenn man auf 100 ml auffüllt. *2. Bereich.* 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 μg Kobalt werden wie oben behandelt, der Komplex jedoch mit genau 20 ml Benzol (Bürette) ausgeschüttelt und ohne aufzufüllen in einer 4 cm-Küvette bei 530 mμ photometriert. Ein *3. Bereich* von 0—15 μg Kobalt wird dadurch erfaßt, daß die Lichtabsorption von Lösungen wie unter *2*, aber bei 365 mμ gemessen wird. — *Arbeitsweise für Kobaltgehalte von 0,001—3%.* 1 g Probe wird ohne Erwärmen in 25 ml Salzsäure (D 1,16—1,18) und 5 ml Salpetersäure (D 1.42) gelöst und in einem 100 bzw. 500 ml-Meßkolben (0,3—3% Co) aufgefüllt. Man entnimmt 10 bzw. 5 ml (in diesem Fall versetzt man zusätzlich mit 5 ml Wasser und 3 ml Salzsäure) in einen Scheidetrichter, vermischt mit 25 ml frisch bereiteter 6%iger wäßriger Kupferronlösung und schüttelt nach Zugabe von 30 ml Chloroform 30 sec. Nach der Phasentrennung verwirft man die organische Schicht und prüft die wäßrige Phase durch Zugabe einiger Tropfen Kupferronlösung auf Vollständigkeit der Eisenfällung. Falls hierbei kein rein weißer Niederschlag (Reagens) entsteht, werden weitere 5 ml Kupferronlösung zugegeben. Man schüttelt jetzt solange mit

je 10 ml Chloroform aus, bis dieses farblos bleibt (üblicherweise 2 mal) und dampft dann die wäßrige Phase zur Trockne. Nach Zugabe von 5 ml Salpetersäure (D 1,42) und 3 ml 60%iger Perchlorsäure (D 1,54) wird bis zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt (Uhrglas). Die mineralisierte Lösung wird mit Wasser in einen 100 ml-Scheidetrichter übergeführt (Volumen etwa 25 ml) und mit 25 ml 2 m Natriumacetatlösung sowie für je 3 mg Co + Ni mit 10 ml 0,1%iger 2-Nitroso-1-naphthollösung vermischt. Nach 2 min werden 20 ml Benzol aus einer Bürette zugegeben, dann wird 30 sec geschüttelt und getrennt. Wenn sich bei Anwesenheit von viel Nickel ein Schaum an der Oberfläche bildet, gibt man vor dem Trennen 20 ml Salzsäure zu, schüttelt nochmals 30 sec und kann dann die Benzolschicht abtrennen. Man wäscht diese, wie bei der Eichkurve beschrieben, nacheinander mit Wasser, Säure, Alkali und Wasser aus und photometriert je nach Kobaltgehalt bei einem Volumen von 20, 50 oder 100 ml bei 530 oder 365 mμ. Folgende Abschätzung der Farbe der Benzolschicht erleichtert das Auffinden der günstigsten Meßbedingungen: farblos oder fast farblos = weniger als 5 μg Co, schwach rosa = weniger als 15 μg Co, rosa bis rot = 20—100 μg Co und tiefrot = mehr als 100 μg Co. — Bei *Kobaltgehalten von 0,00001—0,006%* werden 5 g Probe in 30 ml Salzsäure und 10 ml Salpetersäure gelöst, falls erforderlich über Glaswolle in einen 250 ml-Scheidetrichter filtriert, mit konz. Salzsäure nachgespült (Volumen < 100 ml) und mit 150 ml Isobutylacetat 30 sec geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird zur Trockne gedampft, mit 5 ml Salpetersäure sowie 5 ml Perchlorsäure bis zum beginnenden Rauchen und 3 min länger erhitzt (Uhrglas). Die abgekühlte, in einen Scheidetrichter übergeführte Lösung wird bei einem Volumen von höchstens 25—30 ml mit 25 ml 6%iger Kupferronlösung in der beschriebenen Weise eisenfrei gemacht und anschließend mit 10 ml Salpetersäure bis zur Zerstörung der organischen Substanz eingedampft. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie oben. — Beleganalysen von synthetischen Mischungen sowie von Standardproben stehen in guter Übereinstimmung zu den Sollwerten.

[1] Metallurgia (Manchester) **58**, 205—208 (1958). British Cast Iron Res. Assoc. (England). H. Garschagen

Für die komplexometrische Kupferbestimmung in Erzen und deren Anreicherungsprodukten beschreiben S. Ju. Fajnberg und L. N. Filatova[1] ein Verfahren, bei dem das Kupfer von störenden Metallen durch Fällung mit Thiosulfat getrennt wird. Die Analysenergebnisse stimmen mit denen parallel durchgeführter jodometrischer Bestimmungen gut überein. Der mittlere quadratische Fehler beträgt nach 2 Serienuntersuchungen —3,45% bei einem Cu-Gehalt von 1,1—3,5% und 0,77% bei einem Cu-Gehalt von 10,5—14,9%. — *Analysengang.* Die Einwaage von 0,25 g Kupferkonzentrat oder 0,5 g Erz wird in 10 ml eines Säuregemisches von 3 Teilen Salpetersäure und 1 Teil Salzsäure gelöst. Man engt zur Sirupdicke ein, versetzt mit 10 ml eines Gemisches aus 300 ml Wasser, 500 ml Schwefelsäure und 200 ml Salzsäure und verdampft bis zum Erscheinen weißer Nebel. Nach dem Abkühlen kocht man mit 40 ml Wasser einige Minuten auf, kühlt wieder ab, filtriert vom unlöslichen Rückstand und Bleisulfat ab und wäscht mit 2%iger Schwefelsäure nach. Bei Abwesenheit von Blei filtriert man die Lösung noch heiß und wäscht mit heißer Schwefelsäure gleicher Konzentration. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, fällt das Kupfer mit heißer 20%iger Natriumthiosulfatlösung, filtriert den zusammengeballten Niederschlag und wäscht ihn mit heißem schwefelsäurehaltigem Wasser, bis im Filtrat keine Eisen(II)-Ionen mehr nachweisbar sind. Filter und Niederschlag trocknet man im Porzellantiegel, verascht und glüht im Muffelofen bis zur vollständigen Entfernung von Kohlenstoff und Schwefel (etwa 20 min bei 500° C). Den geglühten Niederschlag löst man in 3 ml Salpetersäure 1:1, verdampft bis auf einen Rest von 2—3 Tr., verdünnt mit 100 ml Wasser und erhitzt bis zur Lösung des

Kupfersalzes. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur fügt man 1—2 ml 5%ige Ammoniumfluoridlösung, 10 ml Puffermischung (100 ml 1 n Essigsäure und 900 ml 1 n Natriumacetatlösung) und Indicator (Mischung von Murexid und NaCl im Verhältnis 1:200), in solcher Menge zu, daß die Lösung deutlich gelb gefärbt ist. Dann titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Gelb oder Gelbgrün nach Tiefrosa oder Lila. Der Titer der ÄDTA-Lösung wird gegen eine schwefelsaure Lösung von Elektrolytkupfer eingestellt.

[1] Zavodskaja Lab. **24**, 534—535 (1958) [Russisch]. Staatl. wiss. Forsch.-Inst. f. Buntmetalle. K. Hertzog

Die spektrochemische Bestimmung geringer Niobgehalte (0,01—0,003%) in Erzen und deren Aufarbeitungsprodukten empfiehlt V. V. Nedler[1] nach folgender *Methode*: 3—5 g der Probe werden in 40—50 ml Flußsäure und 1—2 ml Schwefelsäure gelöst. Aus dem Filtrat wird Niob nach Zugabe von 5—6 mg Zinn(II)-chlorid als Spurenfänger durch Zugabe einer 1%igen Tanninlösung gefällt. Der ausgefallene Niederschlag wird mit dem Filter im Muffelofen bei 1000° C geglüht. Man erhält so Proben ungefähr gleicher Zusammensetzung mit angereichertem Niobgehalt. Zu diesem Niederschlag gibt man man 500 mg Quarz, der 1% Thoriumoxyd als inneren Standard enthält. Man mischt im Mörser 5 min lang und teilt in 2 Teile, die dann spektralanalytisch untersucht werden. Die pulverförmige Probe wird durch einen elektrischen Vibrator in den Flammbogen gestreut, der zwischen 2 horizontalen Graphitelektroden brennt und durch ein Gebläse nach unten gezogen wird. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Eichgeraden. Der mittlere quadratische Fehler beträgt 13,4%, worin die chemische Aufarbeitung mit einem Fehler von 12,6% enthalten ist.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1336—1337 (1957) [Russisch]. Inst. Nigrizoloto (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Bestimmung von Calcium in Wolframerzen beschreiben J. E. Mathers, G. V. Potter und N. W. Shearer[1] eine flammenphotometrische Methode, bei der vorher eine weitgehende Abtrennung der Begleitelemente Wolfram, Eisen, Mangan, Titan, Chrom und Molybdän durch Behandeln mit wasserfreiem Chlorwasserstoffgas erfolgt. Durch Zugabe von Äthylenglykolmonobutyläther wird eine optimale Calciumemission bei der flammenphotometrischen Bestimmung erreicht. — *Eichkurve.* In Porzellanschiffchen (15×15×150 mm) gibt man zu je 1,000 g eines weniger als 0,01% Calcium enthaltenden Wolframerzes (300 mesh) 0, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0, und 20,0 ml einer Standard-Calciumchloridlösung (1 ml = 0,1 mg Ca). Nach Trocknen unter einem Infrarotstrahler leitet man in einem Verbrennungsofen bei 625—650° C über die Schiffchen 30 min lang einen Chlorwasserstoffstrom (30 ml/min), der aus Natriumchlorid und verd. Schwefelsäure entwickelt bzw. einer Bombe entnommen und durch 2 Waschflaschen mit Tetrachlorkohlenstoff und konz. Schwefelsäure geleitet wurde. Der in dem Schiffchen verbleibende weiße Rückstand wird in einem Becherglas 10 min mit 10 ml Salzsäure (1 + 1) erwärmt. Man filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit 10%iger Salzsäure nach, versetzt mit 50 ml Äthylenglykolmonobutyläther und füllt mit Wasser zur Marke auf. Diese Lösungen werden aufbewahrt und dienen bei jeder neuen Analyse zum Aufstellen der Eichkurve (Wellenlänge 422,7 mμ). — Zur *Analyse von Wolframerzen* wird 1,000 g Probe in analoger Weise, jedoch ohne Calciumzusatz behandelt. — Die Analysenergebnisse weichen bei einem Ca-Gehalt von etwa 0,1% um max. 0,02% von den nach der klassischen Oxalatmethode erhaltenen Werten ab.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1412—1413 (1958). Sylvania Electric Prod. Inc., Towanda, Pa. (USA). H. Garschagen

Flammenphotometrische Bestimmung der Beimengungen von Alkalimetallen in Caesiumsalzen. N. S. Poluektov und M. P. Nikonova[1] untersuchen den Einfluß von Caesium auf die Intensität der ausgestrahlten Linien der Alkalimetalle in einer Luft-Acetylen- oder Luft-Leuchtgasflamme. Die Intensität der Lithiumlinien (670,8 mμ) wird von Caesiumnitrat praktisch nicht beeinflußt, die der Natriumlinien (589,0—589,6 mμ) wird etwas erhöht. Bei Kalium (766,5—769,0 mμ) und Rubidium (794,8 mμ) ist der Einfluß größer. In Gegenwart von Caesiumnitrat können Lithium und Natrium noch durch Vergleich mit einer Cs-freien Standardlösung flammenphotometrisch bestimmt werden. Bei der Bestimmung von Kalium und Rubidium muß die Vergleichslösung Caesiumchlorid in entsprechender Konzentration enthalten. Es wird ein Verfahren zur Bestimmung aller Alkalimetalle nebeneinander in Caesiumchlorid, -bromid, -jodid, -nitrat, -sulfat und -carbonat ausgearbeitet. — *Arbeitsweise*: In drei 25 ml-Meßkolben gibt man je 0,625 g des zu analysierenden Caesiumsalzes. In den zweiten und dritten kommen außerdem 1 bzw. 2 ml Standardlösung, die folgendermaßen hergestellt wird. In einen 100 ml-Meßkolben gibt man 6,25 ml einer Lösung, die je 1 mg Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid im Milliliter enthält, setzt noch 0,0884 g RbCl zu und füllt mit bidestilliertem Wasser auf. Diese Lösung enthält dann im Milliliter 62,5 μg Li, K und Na und 625 μg Rb. — Alle drei Kolben füllt man dann mit bidest. Wasser auf. Die Lösung im Kolben 2 enthält also zusätzlich je 2,5 μg Li, Na und K (= 0,01%) sowie 25 μg Rb (= 0,1%) im Milliliter, im Kolben 3 ist entsprechend die doppelte Menge. Anschließend photometriert man alle drei Lösungen und vergleicht die Intensitäten der Linien der ersten Lösung mit denen der beiden anderen. Zum Photometrieren kann man sowohl die Acetylen- als auch die Leuchtgasflamme verwenden. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt graphisch: Auf der Abszisse trägt man die Menge der Zugabe an Alkalimetall auf, auf die Ordinate die Meßergebnisse. Verlängert man die erhaltene Gerade, bis sie die Abszisse schneidet, so erhält man direkt die Menge des Alkalimetalls in der Probe aus der Größe des Abszissenabschnitts. Die Methode wurde an Caesiumsalzlösungen bekannten Fremdalkalimetallgehalts ausprobiert. Die Empfindlichkeit beträgt für Li 0,0008%, für Na und K 0,0004% und für Rb 0,004%.

[1] Zavodskaja Lab. **24**, 528—531 (1958) [Russisch]. Inst. allgem. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR. K. Hertzog

Die Bestimmung sehr kleiner Manganmengen in Ceroxyd gelingt nach Untersuchungen von J. Clinch und M. J. Guy[1] durch Extraktion des Mangans als *Diäthyldithiocarbaminat*-Komplex in Chloroform aus 10%iger Ammoniumcitratlösung bei p_H-Werten zwischen 7 und 8,5, und anschließender photometrischer Bestimmung als Permanganat. Mengen bis zu 1 g Hydroxylamin oder Natriummetabisulfit stören die Bestimmung von 100 μg Mangan nur wenig, man findet 94 μg Mangan. Im Gegensatz zu den Angaben von H. Bode[2] stört jedoch die Anwesenheit von 1 g Kaliumcyanid. Während die Manganbestimmung durch 1 g Natriumdihydrogenphosphat nicht gestört wird, werden bei Gegenwart von 1 g Kaliumpyrophosphat von 100 μg Mangan nur 16 μg erfaßt. — *Ausführung*. Man versetzt die Probelösung in einem 100 ml-Scheidetrichter mit 10 ml 50%iger Ammoniumcitratlösung, einigen Tropfen einer Kresolrot-Indicatorlösung und so viel Ammoniak (D 0,880) bis der Indicator eine Purpurfärbung zeigt (p_H 7,5—8,0). Nach dem Verdünnen auf 50 ml wird bis zur Klärung der Lösung kräftig geschüttelt. Man setzt 10 ml einer Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat-Lösung (siehe unten) zu, schüttelt 1 min lang, bringt die untere organische Phase in ein 100 ml-Becherglas und wiederholt die Extraktion noch 2mal. Zu den vereinigten Extrakten im Becherglas fügt man 5 ml 10 n Schwefelsäure und dampft vorsichtig das Chloroform ab. Nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure bedeckt man mit einem Uhrglas und dampft

bis zum Auftreten von weißen Nebeln ein. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5 ml 1:4 verd. Phosphorsäure, 10 ml Wasser und 0.2 g Kaliumperjodat und kocht 5 min lang bis zum Auftreten der Rosafärbung. Nach 10 min kühlt man ab, verdünnt im Meßkolben auf 25 ml und photometriert das Permanganat. — *Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat-Lösung.* Zu 50 ml Chloroform gibt man 3 ml Diäthylamin und 1 ml Schwefelkohlenstoff. Zum Gebrauch verdünnt man mit Chloroform auf 500 ml.

[1] Analyst **83**, 429—431 (1958). Thorium Ltd., Ilford., Essex (England). — [2] Diese Z. **144**, 165 (1955). KLAUS BRODERSEN

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Fluor in Porzellan-Emaille-Fritten wird nach D. C. SPINDLER und M. F. SMITH[1] das gepulverte Material (100 mesh) mit Calciumcarbonat und Graphit im Verhältnis 1:1:2 gemischt und die Intensität der Calciumfluoridbande bei 5291 Å mit der von bekannten Standardproben verglichen. Das Gemisch wird in der Bohrung einer United Carbon 105-D-Elektrode gegenüber einer halbsphärisch angespitzten Gegenelektrode 3 min bei 8 Amp. verfunkt. Zur Aufnahme dient eine Eastman-I-L-Emulsion. Die angegebene Methode erlaubt die Bestimmung von Fluorgehalten von einigen Zehnteln bis zu etwa 6% bei einer durchschnittlichen Abweichung von 0,11% (max. 0,52%) von den nach nassen Methoden erhaltenen Werten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1330—1332 (1958). Ferro Corp., Cleveland, Ohio (USA). H. GARSCHAGEN

Die Bestimmung von Silicium und Phosphor in Titandioxyd führen M. P. ATROŠENKO und M. S. KOZYREVA[1] spektralanalytisch nach der Dreistandardmethode durch. Phosphor (0,01—1%) wird direkt in der Probe bestimmt (P 2553,28/Ti 2535,87 Å), wobei der mittlere Fehler nicht mehr als 8% beträgt. Zur Bestimmung von Silicium wird die Probe mit Nickeloxyd gemischt (3:1), um ein Versprühen der Probe während des Abfunkens zu vermeiden (Si 2514,3/Ni 2540,0 Å). Es lassen sich so Siliciumgehalte von 0,01—1% mit einem Fehler von 8% bestimmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1317—1320 (1957) [Russisch]. H. WUNDERLICH

Zur Stickstoffbestimmung in wasserfreiem Ammoniak läßt W. J. INGRAM[1] mit Hilfe einer geeignet konstruierten Apparatur eine gewogene Menge Ammoniak durch einen Überschuß von Schwefelsäure binden und titriert die übriggebliebene Säure zurück. — *Arbeitsweise.* Zur Probenahme am Ort der Lagerung benutzt man einen 500 ml-, zur Analyse im Labor einen 10 ml-Druckbehälter aus Stahl oder Plasgon (Cabot and Sons, Boston, Mass.), welche an ihren Enden mit Hähnen verschlossen sind, die notfalls auch als Sicherheitsventile wirken. Als Dichtungsmasse verwendet man Mennige und Glycerin-Zement. Man schließt den 10 ml-Behälter an den 500 ml-Behälter an, vertreibt die Luft durch kochendes Ammoniak in 3maliger Folge und füllt ihn schließlich (Brille und Handschuhe benutzen). Da das Ammoniak, welches zur Analyse kommt, genau gewogen werden muß, ist es notwendig, das Gewicht der Luft im leeren Behälter zu bestimmen. Dazu wägt man den evakuierten Behälter oder man berechnet das Luftgewicht aus dem Rauminhalt, den man durch Füllen mit Wasser feststellt. Ein 10 ml-Behälter enthält etwa 6,7 g Ammoniak. Infolge dieser großen Menge benötigt man etwa 360—390 ml n Schwefelsäure und erreicht damit eine große Genauigkeit. Als Reaktionsgefäß, welches die Schwefelsäure enthält, benutzt man eine Saugflasche (500 ml) mit Magnetrührer. Vor dieses Reaktionsgefäß schaltet man der Reihe nach ein Bunsenventil, den Druckbehälter mit der Probe, je ein U-Rohr mit Glaswolle und Natronkalk, eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und nochmals eine Waschflasche

als Sicherheit. Hinter das Reaktionsgefäß setzt man nochmals ein Bunsenventil und einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit etwas Schwefelsäure als Sicherheitsgefäß, welches an ein Vakuum angeschlossen wird. Die vorgeschaltete Apparatur ist etwas zum Reaktionsgefäß geneigt, so daß bei Öffnen des Hahnes vom Druckbehälter das Ammoniak in kleiner regulierbarer Menge direkt in das Reaktionsgefäß fließen kann. Erst wenn kein Überdruck mehr im System herrscht, saugt man mittels Vakuum Luft durch, um das Ammoniak quantitativ in das Reaktionsgefäß zu überführen. Der Analysenfehler der Methode ist nicht größer als $\pm$ 0,02% N.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 626—629 (1958). State Dep. Agricult. Salem, Ore. (USA). W. Grötz

Die radiometrische Kaliumbestimmung in mineralischen Düngemitteln wird von S. I. Kričmar und L. G. Kajstra[1] beschrieben. Zur Ausschaltung von Netzschwankungen wird ein Ferroresonanz-Stabilisator SN-320 verwendet. Die Impulszählung erfolgt mit einem einfachen, abgebildeten und beschriebenen Zeitrelais, wodurch die Analysendauer bedeutend verkürzt wird. Das Relais arbeitet mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 sec in 10 min. Zur Bestimmung von Kalium in festen Düngemitteln wird eine Küvette beschrieben. — *Analysengang.* Zuerst taucht man den Zähler in die Küvette, füllt mit dest. Wasser und mißt 10 min die Impulse. Dann füllt man in die Küvette eine 10%ige KCl-Standardlösung und bestimmt die Zahl der Impulse in 10 min. Danach löst man 25 g des Düngemittels in 50 ml dest. Wasser, füllt in die Küvette und mißt wieder die Impulse wie oben. Durch Vergleich der Aktivitäten der Standardlösungen mit denen der untersuchten Lösungen unter Berücksichtigung des Nullwertes läßt sich der Kaliumgehalt in der Probe leicht ermitteln. Die Korngröße des Düngemittels hat auf die Zählgeschwindigkeit keinen Einfluß. Granuliertes Nitrophoska (4—6 mm Durchmesser) liefert dieselben Ergebnisse wie feingepulvertes Produkt. Die Messungen können daher direkt an granuliertem Düngemittel vorgenommen werden. Da die Anionen fast ohne Einfluß auf die Ergebnisse sind, kann zur Eichung der Apparatur trockenes, umkristallisiertes Kaliumchlorid verwendet werden. Es besteht in einem weiten Konzentrationsbereich (10—60% K_2O) eine lineare Beziehung zwischen der Zahl der Impulse in 10 min und dem K_2O-Gehalt. Die Resultate der radiometrischen Bestimmungen stimmen gut überein mit den Zahlen, die über Kaliumhexanitrokobaltat gravimetrisch erhalten werden. Der mittlere Fehler beträgt bei der radiometrischen Bestimmung von Lösungen 3,76%, bei festem KCl 2,75%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 925—927 (1958) [Russisch]. Stickstoffdüngerwerk Dnjeprodzeržinsk. H. Nieswand

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Trennung von 1,2,3-Trimercaptopropan (I) von Dimercaptol (II) kann nach E. G. Rippie, A. A. Kondritzer und R. I. Ellin[1] mittels *Verteilungschromatographie* durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* Man verreibt 20 g Kieselsäure mit 20 ml 0,1% Natriumhydrogensulfit enthaltendem 0,2 m Phosphatpuffer von p_H 6, teigt die Mischung mit 100 ml Chloroform an und bringt die Aufschlämmung in kleinen Anteilen unter Ausschluß von Luftblasen in eine am unteren Ende mit einem Glaswattebausch versehene Chromatographierröhre (12—13 mm ⌀, 600 mm Länge), in der das Absorptionsmittel eine Höhe von 25—30 cm einnehmen soll. Dann wäscht man mit Petroläther-Isopropyläther (1 : 1 v/v, P-I) die Säule $CHCl_3$-frei und läßt das Lösungsmittel bis zum oberen Rande der Kolonne absinken. Nun bringt man eine Lösung von etwa 100 mg I-haltigem II in 2 ml P-I auf die Spitze der Säule, läßt sie in diese eindringen, spült mit 2 ml P-I die Wand der Glasröhre

und eluiert mit dem gleichen Lösungsmittel. Man sammelt Fraktionen zu je 3 ml und bestimmt deren Gehalt an Thioschwefel durch Titration mit 0,1 n Jodlösung. Mit Hilfe dieser Werte legt man die Eluierungskurve fest. Sie zeigt (Abbildung im Original), daß bis zu Fraktion 5 das gesamte I ausgewaschen wird, während sich II in den Fraktionen 10—17 vorfindet. Es werden mit diesem Verfahren 98% vom eingesetzten I und 92—96% II zurückgewonnen. Um I-freies II herzustellen, beschickt man eine Röhre von 86 mm ∅ und 750 mm Länge mit der gepufferten Kieselsäure, wozu die fünffache Menge benötigt wird und verfährt wie beschrieben. Aus den II-enthaltenden Fraktionen dampft man das Lösungsmittel vollständig ab, dann destilliert man die Substanz bei 0,2 mm Hg, wobei sie bei 66—68° C siedet. Reines II hat einen Thiolschwefelgehalt von 51,8% (Theorie: 51,6%) und zeigt $N_D^{280} = 1{,}5647$.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 529—530 (1958). Director. Med. Res., Md. (USA). K. Söllner

Die colorimetrische Bestimmung von Acetylcholin durch die Hestrinsche Reaktion mit Hydroxylamin und ihre Anwendung in der Pharmazie beschreiben D. Vincent, G. Segonzac und M.-C. Vincent[1]. Die Methode beruht darauf, daß Acetylcholin in alkalischer Lösung von Hydroxylamin gespalten wird und daß die dabei entstehende Acetylhydroxamsäure in saurer Lösung mit Eisen(III)-chlorid einen roten Komplex bildet, der colorimetrisch bestimmt werden kann[2]. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 10 μg, die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1%. Die Reaktion ist nicht spezifisch für Cholinester. Buttersäuremethylester, Tributyrin, Essigsäureäthylester, Pentacetylglucose, Benzoesäurebenzylester, Syntropan, Lactone, Säureanhydride, Penicillin (Lactamgruppe), Cocain und Procain geben dieselbe Reaktion. — *Ausführung.* Zu 1 ml der zu untersuchenden Lösung fügt man 0,4 ml einer Lösung aus 1 Teil 2 m Hydroxylaminlösung und 2 Teilen 3,5 m Natronlauge und nach 30 sec 0,3 ml 4 m Salzsäure, 0,2 ml 0,37 m Eisen(III)-chloridlösung in 0,1 m Salzsäure und 5 ml Wasser. Die Extinktion wird mit Grünfilter (520 mμ) in 1 cm-Küvetten gegen Wasser gemessen und mit einer 1 mg Acetylcholinchlorid enthaltenden Eichlösung verglichen.

[1] Ann. pharm. franc. **16**, 179—185 (1958). Fac. Méd. Pharm., Toulouse (Frankreich). — [2] Hestrin, S.: J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949). Ursula Baumann

Über die Polarographie des pharmakologisch aktiven Äthylenimoniumions haben R. Mantsavinos und J. E. Christian[1] berichtet. Die Untersuchungen erstrecken sich insbesondere auf die Kinetik der Cyclisierung von 2,2′-Dichlor-N-methyl-diäthylamin (DD) und 2,2′,2″-Trichlor-triäthylamin (TT) zum Äthylenimoniumion in Boratpufferlösung vom p_H 7,3 bei 25° C. Die Bestimmung der Cyclisierungsgeschwindigkeit des 2,2′-Dichlortriäthylamins (DT) erwies sich als unmöglich, da die Reaktion zu schnell verläuft. — In sauerstofffreier Boratpufferlösung mit 0,002% Triton-X-100 als Maximumunterdrücker wurde mit $m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}904\ mg^{2/3} sec^{-1/2}$ bei — 1,0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode für DD und TT bzw. 1,884 $mg^{2/3}\, sec^{-1/2}$ für DT gearbeitet. Die Eichkurven werden mit der Thiosulfatmethode aufgestellt[2]. Die Äthylenimoniumionen sind polarographisch reduzierbar (irreversibel) bei $E_{1/2} = -1{,}14$ (DD), — 1,03 (DT) und — 0,96 V (TT). Die Halbstufenpotentiale sind p_H-abhängig. Abgelesen wird der Diffusionsstrom bei — 1,5 V, der im Bereich 2—10 μA linear mit der Konzentration wächst. Es handelt sich um eine zweielektronige Reduktion.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1071—1073 (1958). Purdue Univ., West Lafayette, Ind. (USA). — [2] Cohen, B., E. R. Van Artsdalen u. J. Harris: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1878 (1952). K. Cruse

Zur colorimetrischen Bestimmung von Salpetersäureestern, wie *Pentaerythrittetranitrat, Mannithexanitrat, Inosithexanitrat* und *Trinitroglycerin* in gefäßerweiternden Arzneimitteln benutzen F. J. Bandelin und R. E. Pankratz[1] die auf der Bildung von $FeSO_4 \cdot NO$ beruhende Methode von M. H. Swann und M. L. Adams[2] in folgender *Ausführung*: Zur Abtrennung der Nitroester von Stabilisierungsmitteln (Zucker, Mannit) extrahiert man eine etwa 100 mg wirksame Substanz enthaltende Einwaage mit 25 ml Chloroform (bei Pentaerythrit mit Aceton) während 1 Std unter Rühren, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht das Ungelöste 2 mal mit je 10 ml Chloroform nach und vertreibt das Lösungsmittel auf dem Dampfbad unter vermindertem Druck. Um Zersetzung der Nitrate zu vermeiden, läßt man dabei die Temperatur im Kolben nicht über 35° C steigen. Den Eindampfrückstand löst man in 2 ml Eisessig, verd. auf 100 ml mit Eisen(II)-sulfat-Schwefelsäure-Reagenslösung (0,5 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 250 ml Wasser auflösen und mit 750 ml konz. Schwefelsäure vermischen), fügt 5 mg Natriumsulfit als Reduktionsbeschleuniger hinzu, mischt mit einem Magnetrührer, zentrifugiert, falls sich etwas weißer Niederschlag gebildet haben sollte, und mißt die Absorption der Lösung bei 510 mμ. — Ist das flüchtige *Amylnitrit* zu bestimmen, so löst man die Einwaage unmittelbar in Eisessig und schließt daran sofort die Farbentwicklung im 100 ml-Meßkolben an. — Zur Eichung der Methode geht man von analysenreinem Kaliumnitrat aus, von welchem man 2 g zu 500 ml in Wasser löst. Mit 2, 4, 6, 8 und 10 ml von dieser Lösung macht man den Arbeitsgang, beginnend mit dem Eindampfen im Meßkolben, durch. — Die Färbung folgt dem Beerschen Gesetz und ist wenigstens 24 Std beständig. — Echte Nitroverbindungen reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1435—1437 (1958). Analyt. Control. Lab., Flint, Eaton & Co., Decatur, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1630 (1956); vgl. diese Z. **156**, 444 (1957). F. Neumann

Für die Papierchromatographie der Antihistaminica schlagen B. C. Cox, H. C. Heim und Ch. F. Poe[1] *neue Fließmittel* vor. Man taucht 1,3 × 34,0 cm große Streifen Whatman Nr. 1-Papier in eine 5%ige wäßrige Lösung von Mononatriumcitrat, entfernt den Überschuß der Imprägnierlösung und trocknet die Streifen 20 min bei 70° C. Als mobile Phase verwendet man die organische Schicht der Systeme: a) Isoamylalkohol-Wasser-Citronensäure (50:50:3 g); b) n-Butanol-Wasser-Amylacetat (10:1:4; v/v) und c) Isoamylalkohol-Wasser-Äthylacetat (10:1:3; v/v). Nach dem Aufbringen der Lösungen von etwa 25 μg eines Antihistaminicums in 95%igem Äthanol läßt man diesen verdunsten und äquilibriert den Streifen mit 75 ml der entsprechenden unteren Phase des Systems, mit denen man die Chromatographierkammer beschickt. Dann entwickelt man bei 23° ± 0,5° C 9 Std lang absteigend unter Einsatz von 150 ml Fließmittel. Durch Besprühen der getrockneten Chromatogramme mit modifiziertem Dragendorff-Reagens werden die Substanzen sichtbar gemacht. Man erhält bei Durchführung des beschriebenen Verfahrens die folgenden R_f-Werte [Reihenfolge: Fließmittel a), b), c)]: *Diphenhydramin-HCl*: 0,75; 0,65; 0,72. *Thonzylamin-HCl*: 0,56; 0,49; 0,45. *Doxylaminsuccinat*: 0,16; 0,28; 0,20. *Tripelennamin-HCl*: 0,23; 0,31; 0,28. *Chlorcyclizin-HCl*: 0,79; 0,69; 0,77. *Pyrilaminmalat*: 0,31; 0,33; 0,26. *Pyrathiazin-HCl*: 0,88; 0,76; 0,74. *Antazolin-HCl*: 0,84; 0,63; 0,67. *Metapyrilen-HCl*: 0,19; 0,35; 0,29. *Pheniraminmalat*: 0,25; 0,24; 0,23. *Chlorpheniraminmalat*: 0,49; 0,43; 0,35. *Phenindamintartrat* 0,81; 0,72; 0,70. In der Arbeit sind 3 weitere Entwicklungssysteme mit den zugehörigen R_f-Werten angeführt.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 226—227 (1958). Univ. Boulder, Colorado (USA). K. Söllner

Sympathicomimetica. *Über die Eignung von Partridge-Gemisch zur papierchromatographischen Trennung der Sympathicomimetica (SM)* berichten R. Pohloudek-Fabini und K. König[1]. — *Arbeitsweise.* Man trägt etwa 20 μg der SM in Form der 1%igen Lösung ihrer Salze in 0,1 n Salzsäure auf 30×30 cm große Bogen Schl. & Sch.-Papier 2043 b mgl auf, sättigt den zu einem Zylinder gerollten Bogen 15 Std lang mit den Dämpfen der unteren Phase des Partridge-Gemisches [n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5)] und entwickelt anschließend 10 Std mit der Oberphase bei 18 $\pm$ 1° C aufsteigend quer zur Faserrichtung. Nach dem Besprühen der getrockneten Chromatogramme mit modif. Folin-Reagens (A), Ninhydrin-Reagens (B), diazotierter Sulfanilsäure (C), diazotiertem p-Nitranilin (D), Kaliumhexacyanoferrat(III)-Reagens (E) und Dragendorff-Reagens (F) oder nach Bedampfen mit Jod (G) zeigen die 16 bekanntesten SM folgende Eigenschaften (R_f-Wert, Reagens, Farbe): *Corbasil* 0,38, A braunrot. *Adrenalin* 0,38, A braunrot, E rot. *Adrenalon* 0,44, E violett. *Sympatol* 0,53, A orange. *Aludrin* 0,54, A braun, C rot. *Tyramin* 0,55, —. *Adrianol* 0,57, —. *Suprifen* 0,59, B violett. *Effortil* 0,63, C gelb. *Apophedrin* 0,66, —. *Veritol* 0,68, D graublau, G dunkelbraun. *Nor-Ephedrin* 0,71, B rotbläulich. *Ephedrin* 0,73, A rosa, B violett, F orange. *Benzedrin* 0,76, —. *Pervitin* 0,78, —. *Butedrin* 0,80, —. Während sich mit Partridge-Gemisch auch die Trennung der SM von anderen Substanzen, wie Cardiazol, Jenacain oder Coffein durchführen läßt, bewährt sich für die Aufspaltung von Ephedrin und Coffein als Fließmittel wassergesätt. Isoamylalkohol auf mit Wasserdampf gesätt. Papier. Auch die Rundfiltermethode ist für die Trennungen gut anwendbar (weitere experimentelle Angaben, Tabellen und Skizzen im Original).

Zum Nachweis von Sympathicomimetica auf Papierchromatogrammen haben R. Pohloudek-Fabini und K. König[2] mehrere *Sprühreagentien* erprobt. Man chromatographiert nach dem oben angegebenen Verfahren mit Partridge-Gemisch und sprüht die Reagentien auf die vorher getrockneten Chromatogramme. Mit Ausnahme von Benzedrin, Pervitin (> 50 μg) und Veritol (> 20 μg) sprechen alle SM auf Ninhydrinreagens (alle genannten Reagentien siehe unten) an. Phenolische SM reagieren gut mit diazotierter Sulfanilsäure, mit Berlinerblau-Reagens und diazotiertem p-Nitranilin, während sämtliche SM durch Behandlung mit Joddämpfen nachweisbar sind. Für die Erkennung der Brenzcatechinderivate eignen sich besonders Kaliumhexacyanoferrat(III)-Reagens und gesätt. Ammoniummetavanadatlösung. Ephedrin, Benzedrin und Pervitin können mit Dragendorff-Reagens eindeutig festgestellt werden. Auch mit Folin-Reagens bilden alle SM gut erkennbare Farbflecken. Die Arbeit enthält eine umfangreiche Tabelle mit den Farbreaktionen der in vorstehendem Referat genannten 16 SM mit den angeführten Sprüh-Reagentien. *Ninhydrin-Reagens I.* Man löst 0,20 g Ninhydrin in 5 ml Eisessig und 95 ml n-Butanol. Nach dem Sprühen trocknet man 5 min bei 105—110° C im Trockenschrank. *II.* Man löst 0,10 g Ninhydrin in 100 ml Methanol, besprüht das Chromatogramm und trocknet dieses bei 100° C bis zum Auftreten der Flecken. — *Diazotierte Sulfanilsäure.* Man löst 0,65 g Kaliumnitrit und 0,35 g Sulfanilsäure in 200 ml 0,2 n Salzsäure und besprüht 30 sec nach der Behandlung mit 5%iger Natronlauge. — *Diazotiertes p-Nitranilin.* 0,25 g p-Nitranilin löst man unter schwachem Erwärmen in 25 ml 1 n Salzsäure und füllt mit Äthanol auf 50 ml auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 0,1 g Natriumnitrit, kühlt, besprüht das Chromatogramm, trocknet 3 -5 min an der Luft, zieht durch eine 0,5 n alkoholische Natronlauge und preßt deren Überschuß zwischen Filtrierpapier ab. — *Kaliumhexacyanoferrat(III)-Reagens I.* Man löst 0,1 g in 2 ml Wasser, verd. mit je 10 ml 96%igem Äthanol und Äther und versetzt vor dem Besprühen mit 5 Tr. Eisen(III)-chloridlösung DAB 6. *II.* Man besprüht mit einer 0,5 m $Na_2H\,PO_4 \cdot 2\,H_2O$-Pufferlösung nach Sörensen, die 0,44% Kaliumhexacyanoferrat(III) enthält. — *Gesättigte*

Ammoniummetavanadatlösung. 5 g Ammoniummetavanadat schüttelt man 2 min lang kräftig mit 100 ml Wasser und sprüht nach 12 Std mit der blanken überstehenden Lösung. — *Dragendorff-Reagens.* Man mischt eine Lösung von 3,0 g Kaliumjodid in 5 ml Wasser mit einer Lösung von 0,3 g basischem Wismutnitrat in 1 ml konz. Salzsäure und 5 ml Wasser und verdünnt vor dem Besprühen 1 Teil dieser Mischung mit 1 Teil 20%iger Salzsäure und 20 Teilen Wasser. — *Folin-Reagens.* 0,1 g β-naphthochinonsulfosaures Natrium löst man in 100 ml 5%iger Sodalösung (wasserfreies Natriumcarbonat) und trocknet nach dem Sprühen bei Zimmertemperatur.

[1] Pharmazie **13**, 131—135 (1958). Univ. Greifswald. — [2] Pharmazie **13**, 135—138 (1958). K. Söllner

Zur spektrophotometrischen Methode der Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin nach U. S. v. Euler und U. Hamberg[1] stellen E. Egger und F. Lorenz[2] fest, daß die Jod-Oxydationsprodukte beider Substanzen bei p_H 4 und p_H 6 unterschiedliche Extinktionen bei 529 mμ aufweisen und die Farbintensität nur 3,5—5 min nach der Oxydation ausreichend konstant ist. Verff. schlagen eine Modifizierung der Meß- und Berechnungsmethode vor. Da die Gleichheit der Extinktionskoeffizienten bei p_H 4 und p_H 6 bei verschiedenen Präparaten bei verschiedenen Wellenlängen eintritt, empfehlen Verff., überhaupt von der Voraussetzung gleicher Extinktionen bei irgendeiner Wellenlänge als Berechnungsgrundlage abzusehen und die Bestimmung auf das jeweils als Eichsubstanz verwendete Präparat zu beziehen. Folgende Gleichungen werden zur Berechnung angegeben: $A = \frac{100}{D}(n_6 E_4 - n_4 E_6)$; $NA = \frac{100}{D}(a_4 E_6 - a_6 E_4)$; dabei bedeuten: a_4, a_6 = Standardextinktion für 100 μg A in 20 ml ursprünglicher Lösung bei p_H 4 bzw. 6; n_4, n_6 = Standardextinktion für NA wie oben; E_4, E_6 = Extinktion der Probe bei p_H 4 bzw. 6; $D = a_4 n_6 - a_6 n_4$.

[1] Science (New York) **110**, 561 (1949); vgl. auch diese Z. **135**, 463 (1952). — [2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **311**, 96—100 (1958). Univ. Innsbruck. K. Söllner

Über Farbreaktionen und Bestimmung von Noradrenalonhydrochlorid in wasserfreier Lösung neben *Adrenalonhydrochlorid* berichten I. Gyenes, A. Mizsei und L. Szabó[1]. Es wird festgestellt, daß Noradrenalonhydrochlorid in wasserfreien differenzierenden Lösungsmitteln bei Einwirkung von oxydierenden Substanzen, wie Quecksilber(II)-chlorid, Silbernitrat usw. eine *rosa* Farbreaktion liefert, Adrenalonhydrochlorid aber farblos bleibt. Am besten bewährt sich Pyridin als Lösungsmittel und Quecksilber(II)-chlorid als Oxydans. Die Spektren der in verschiedener Weise bereiteten farbigen Lösungen wurden aufgenommen und eine Hypothese zur Erklärung der Farbstoffbildung entwickelt. — *Ausführung.* Vom über P_2O_5 scharf getrockneten Präparat werden etwa 95 mg in 50 ml farblosem, höchstens 0,5% Wasser enthaltendem Pyridin gelöst. 1 ml dieser Stammlösung wird mit 5 ml 4%iger pyridinischer Quecksilber(II)-chloridlösung vermischt und gut verschlossen 60 $\pm$ 5 min an einem hellen, jedoch von direkten Sonnenstrahlen geschützten Ort bei 25 $\pm$ 3° C aufbewahrt. Die Extinktion der Lösung wird bei 535 mμ gemessen. Als Vergleichslösung dient ein Gemisch von 1 ml Pyridin mit 5 ml Reagens. Die Farbreaktion ermöglicht die Bestimmung von 3—30 μg Noradrenalonhydrochlorid neben 2 mg Adrenalonhydrochlorid. — Zum Nachweis von 0,02 mg Noradrenalonhydrochlorid neben 10 mg Adrenalonhydrochlorid ist der grünlichblaue Niederschlag geeignet, der 1 Std nach dem Vermischen von 1 ml Lösung in Dimethylformamid mit 5 ml 4%iger Bleiacetatlösung in demselben Lösungsmittel gebildet wird.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **16**, 389—402 (1958). Chem. Fabrik G. Richter und Forsch. Inst. pharmaz. Ind. Budapest (Ungarn). J. Plank

Über die Analytik des Sulfanilyl-n-butylcarbamid (Oranil, Invenol, Nadisan, I) berichten H. Bräuniger und H. Duda[1]. Der *qualitative Nachweis* von I kann durch dessen Überführung in Schiffsche Basen durch Einwirkung von Aldehyden durchgeführt werden. Man löst unter Erwärmen 2,71 g I (0,01 Mol) in 25 ml Methanol (Me) gibt eine Lösung von 0,01 Mol des entsprechenden Aldehydes in 5 ml Me zu, erhitzt 5—10 min lang im siedenden Wasserbad und kühlt. Nach Absaugen der ausgeschiedenen Kristalle, Waschen mit wenig kaltem Me, Umkristallisieren aus Me und Trocknen bei 90—100° C zeigen diese folgendes Aussehen und die Schmelzpunkte: *Anisaldehyd:* gelbe Nadeln, 174° C, *Benzaldehyd:* farblose Kristalle, 154° C, *p-Dimethylaminobenzaldehyd:* citronengelbe Nadeln, 184° C, *Salicylaldehyd:* gelbe Kristalle, 181° C (weitere siehe Original). Die Schiffschen Basen lassen sich bestimmen, indem man nach Zusatz von 5 Tr. Thymolblaulösung (0,3 g/100 ml) zur Lösung von 200 mg der Substanz in 25 ml Dimethylformamid mit 0,1 n Natriummethylatlösung bis zum Umschlag nach Blau, bei stark gefärbten Verbindungen bei geringerer Einwaage nach Grün titriert (Tabelle im Original). — Zur *quantitativen Bestimmung* von I lassen sich folgende Verfahren anwenden: *a)* Man löst etwa 100 mg I in 10 ml Salzsäure und 10 ml Essigsäure, gibt die Lösung von 1 g Kaliumbromid in 1,5 ml Wasser zu und titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung bis zur blaßgelben Färbung. 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung $\simeq$ 6,783 mg I. — *b)* Man löst wie bei *a)*, versetzt mit 1 g Kaliumbromid 30 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung und 0,5 g Kaliumjodid und titriert mit Stärkelösung als Indicator mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück. — *c)* Man löst etwa 200 mg I in 25 ml Dimethylformamid und titriert nach Zusatz von 5 Tr. Thymolblaulösung mit 0,1 n Natriummethylatlösung bis zur Blaufärbung. 1 ml Natriummethylat $\simeq$ 27,13 mg I. Auf analoge Weise bestimmt man den I-Gehalt von Tabletten.— *d)* Man füllt von einer frisch bereiteten 0,5%igen Lösung von I in 96%igem Äthanol (A) 1, 2, . . . bis 8 ml in graduierte Gläser, versetzt jede Lösung mit 10 ml frisch hergestellter 10%iger Salicylaldehydlösung in A, ergänzt den Inhalt jedes Glases mit A auf 18 ml und erhitzt 15 min lang im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit A auf je 20 ml ermittelt man die Extinktion der Ansätze bei 10 mm Schichtdicke mit Filter S 42 im Pulfrich-Photometer gegen Salicylaldehydlösung als Leerwert. Die Werte von 5—40 mg I/100 ml Lösung liegen auf einer Geraden, die als Eichkurve dient.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 305—310 (1958). Univ. Rostock.

K. Söllner

Die titrimetrische Bestimmung der Phenothiazin-Derivate Rodipal, Thiantan und Propaphenin durch Zersetzung ihrer Reineckate und Verwendung von Wofatit F als Ionenaustauscher beschreibt K. Howorka[1]. — *Verfahren.* Man löst 5—50 mg des Analysenmateriales in einer Mischung von 1 ml verd. Schwefelsäure und 19 ml Wasser, gibt 20 ml 2%ige Reineckesalzlösung zu und läßt den Ansatz 2—12 Std bei 0—4° C im Kühlschrank stehen. Dann bringt man die entstandene Fällung quantitativ auf einen G4-Filtertrichter, wäscht sie in 3—4 Anteilen mit insgesamt 10 ml eiskaltem Wasser, löst den Filterrückstand durch portionsweises Auftragen von 10 ml Aceton und spült die Lösung in ein hohes Becherglas von 150—200 ml Inhalt. Dann fügt man 10—20 ml Wasser und 10 ml 10%iges Ammoniak zu und hält den Inhalt des Becherglases mit aufgesetztem Uhrglas 10 min lang im Sieden, bis die Reaktionsflüssigkeit keine rötliche Färbung mehr zeigt. Während des Abkühlens bringt man in eine Bürette mit geradem Auslauf zwischen zwei je 3 cm hohe Glaswatteschichten eine mit Wasser angeschlämmte 12—14 cm hohe Wofatit F-Säule, beschickt diese quantitativ mit dem erkalteten Reaktionsansatz und wäscht die Säule mit 200 ml Wasser nach, wobei man eine Durchlaufgeschwindigkeit von 1 Tr./sec einhält. Die eluierte Rhodanwasserstoffsäure titriert

man nach Zusatz von Tashiro-Indicator (Methylrot-Methylenblau) mit 0,1 n bzw. 0,01 n Kalilauge. Als Blindansatz titriert man ein aliquotes Volumen durch den Austauscher gelaufenes Wasser. 1 Mol des Phenothiazinderivates entspricht 4 Mol Rhodanwasserstoffsäure. Das Original enthält die Skizze einer Austauschersäule die für die Durchführung größerer Versuchsreihen geeignet ist.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 374—377 (1958). Staatl. Inst. Arzneimittelprüf., Jena. K. Söllner

Ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Chlordimethylaminopropyl-phenthiazin (Chlorpromazin) gründet S. Farkas[1] auf die Beobachtung, daß diese Substanz mit der salzsauren Lösung von Phosphorwolframsäure eine rosafarbige, lösliche Verbindung liefert. Die Reaktion ist für die Verbindung spezifisch, Chlorphenthiazin ohne Seitenkette gibt die Reaktion nicht. Die Farbtiefe erreicht 2 min nach dem Vermischen der Lösung mit dem Reagens ihren Höchstwert und bleibt dann eine halbe Stunde unverändert. Da Chlorpromazin lichtempfindlich ist, sind die Lösungen vor Sonnenlicht geschützt zu bereiten. Zur photometrischen Bestimmung mit dem Pulfrich-Photometer eignet sich Filter S 53, als Vergleichslösung wird die verdünnte Reagenslösung verwendet. Das Verhältnis zwischen Konzentration und Extinktion wird mit einer Lösung von 0,01 g Chlorpromazin in 100 ml Wasser festgestellt, indem 5 ml Lösung (oder weniger, mit Wasser auf 5 ml ergänzt) mit 1 ml 20%iger Phosphorwolframsäure in 1 n Salzsäure vermischt und die Extinktionen in 1 cm-Schicht gemessen werden. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 50—300 μg Chlorpromazin erfüllt. Von zu untersuchenden 0,5%igen Injektionslösungen verdünnt man 5 ml auf 300 ml und ergänzt davon 2 ml mit Wasser auf 5 ml. Das in solchen Lösungen vorhandene Natriumhydrogensulfit stört nicht. Dragées werden gepulvert, 40 mg davon werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, und nach Absetzen des unlöslichen Anteils oder Zentrifugieren werden 3—5 ml der reinen Lösung zur Bestimmung verwendet.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 209—211 (1958) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Fabrik G. Richter, Budapest. J. Plank

Eine quantitative papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Prednisolon in Tabletten beschreiben P. D. Meister, C. A. Schlagel, J. E. Stafford und J. L. Johnson[1]. Prednisolon (I) in pharmazeutischen Tabletten, die außer I noch Zucker, Acetylsalicylsäure und Stärke enthalten, kann nach Aufbewahrung bei Raumtemperatur mit Hilfe der Tetrazoliummethode bestimmt werden. Nach längerem Aufbewahren der Tabletten bei 70° C jedoch ist dieses Bestimmungsverfahren ungeeignet, da neu entstandene reduzierende Substanzen ebenfalls mit Tetrazoliumblau reagieren. Eine Papierchromatographie in Propylenglykol/Toluol mit 2% Eisessig (Zaffaroni, modifiziert von L. M. Reinecke[2]) und Spektrophotometrie des I-Fleckes bei 244 mμ gibt befriedigende Werte. Die Untergrundabsorption ist gering. — *Zur Bestimmung* werden die Tabletten fein verrieben, in 10 ml Wasser und 2,5 ml 25%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung suspendiert und diese mit 50, 30 und 30 ml Chloroform extrahiert. Der Extraktrückstand, gelöst in 1 ml einer Mischung aus Chloroform und Äthylendichlorid (1:1), kann direkt chromatographiert werden. Nach einer Laufzeit von 40 Std wird 2 Std bei 105° C getrocknet und weiter nach Reinecke[2] verfahren. Mit komplizierten mathematischen Rechnungen versuchen die Verff. einen Meßfehler auszugleichen, der durch störende Artefaktbildung bei dem Erhitzen der Tabletten verursacht wird. Da dieser aber kleiner ist als die Fehlerbreite der Bestimmung, hat er nur

akademisches Interesse. Dagegen muß der I-Verlust während der Papierchromatographie (etwa 5%) beim Endergebnis in Betracht gezogen werden.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 576—579 (1958). Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1853 (1956); vgl. diese Z. **158**, 461 (1957). H. Pelzer

Bei einem *Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Prednisolon in gepreßten Tabletten* fanden J. G. Wagner, J. K. Dale, C. A. Schlagel, P. D. Meister und R. E. Booth[1], daß bei frischen Tabletten mit einem Tetrazoliumsalz-Verfahren ähnliche Werte erhalten werden, wie mit der Papierchromatographie nach Meister u. Mitarb.[2]. Die Tabletten werden gepulvert, in Wasser suspendiert und mit Chloroform extrahiert. Den eingedampften Extrakt löst man in einer bestimmten Menge Äthanol und führt nach W. J. Mader und R. R. Buck[3] die Bestimmung durch. Als Base wird 10%iges wäßriges Tetramethylammoniumhydroxyd in Äthanol (1 + 9) verwendet. Dieses Verfahren ist im Routinebetrieb der umständlicheren Papierchromatographie[2] vorzuziehen. Eine Äthanolextraktion der Tabletten führt bei Anwesenheit von Lactose zu falschen Ergebnissen, da Lactose in Äthanol nicht völlig unlöslich ist.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 580—584 (1958). Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA). — [2] Meister, P. D., C. A. Schlagel, J. E. Stafford u. J. L. Johnson: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 576 (1958); vgl. das vorstehende Ref. — [3] Analyt. Chemistry **24**, 666 (1952); vgl. diese Z. **139**, 78 (1953). H. Pelzer

Eine Methode zur papierchromatographischen Ermittlung des günstigsten pH-Wertes für die Extraktion von Antibioticis gibt V. Betina[1] an. Nachdem das geeignete Lösungsmittel für die Extraktion des in Frage stehenden Antibioticums papierchromatographisch gefunden ist[2,3], läßt sich auf gepuffertem Papier leicht der optimale p_H-Wert für die Extraktion finden. Saure Antibiotica wandern bei niedrigem p_H-Wert am weitesten, im alkalischen Medium am wenigsten. Hier ist für die Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel ein niedriger p_H-Wert günstig, für die Rückextraktion aus dem Lösungsmittel ist dagegen ein hoher p_H-Wert besser. Für alkalische Antibiotica gilt das Umgekehrte; bei neutralen wird die Extraktion vom p_H-Wert nicht beeinflußt. Unbekannte Antibiotica lassen sich so bezüglich dieser Eigenschaften charakterisieren. — *Ausführung.* 9 Bogen Whatman-Papier Nr. 1 puffert man mit McIlvain-Citrat-Phosphatpufferlösungen von p_H 2,2; 3; 4; 5; 6; 7 und 8 und mit Phosphatpufferlösungen von p_H 9 und 10. Nach Lufttrocknung schneidet man 1 cm-Streifen und markiert für das aufsteigende Verfahren bei 4 cm die Startlinie und bei 19 cm die Lösungsmittelfront. Stückchen von 10 mm Kantenlänge aus der entsprechenden Agarkultur beläßt man 15—30 min auf der Startlinie und entwickelt, bis die Lösungsmittelfront die markierte Linie erreicht hat. Nach Lufttrocknung macht man die Flecken bioautographisch sichtbar. Die Ergebnisse sind mit 3 Abbildungen belegt.

[1] Nature (London) **182**, 796—797 (1958). Polytechn. Univ., Bratislava (ČSR). — [2] Ševčik, V., M. Podojil u. A. Vrtišková: Československ. Mikrobiol. **2**, 175 (1957). — [3] Betina, V., u. L. Pilátová: Československ. Mikrobiol. **3**, 202 (1958).
E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Dicillin (Dibenzyläthylendiamindipenicillin) empfehlen A. Miss und R. Ghimpu[1] eine Modifikation des jodometrischen Verfahrens von G. Parker und L. Donegan[2], das nach ihren Feststellungen in der Originalausführung für reines Dicillin um 3,1—5,9% zu niedrige Resultate liefert. Bei unreinem

Dicillin sind die Fehler noch größer. — *Ausführung. A.* Man löst 0,1 g des zu prüfenden Dicillins in einem 100 ml-Meßkolben in 20 ml Wasser und 20 ml 1 n Natronlauge, füllt mit Wasser zur Marke auf und läßt 30 min stehen. Je 5 ml der erhaltenen Lösung neutralisiert man mit 1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein, versetzt mit 5 ml Pufferlösung p_H 4,5 (6,84 g Eisessig + 8,6 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$ im Liter) und 20 ml 0,01 n Jodlösung, verschließt die Kolben, läßt genau 20 min stehen und titriert dann den Jodüberschuß mit 0,01 n Thiosulfatlösung nach Zusatz von 0,5 ml 1%iger Stärkelösung zurück (Verbrauch V_1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung). — *B.* (Blindprobe). Man versetzt je 4—6 mg Probe in 2 Jodkolben mit 10 ml Wasser und 5 ml Pufferlösung, schüttelt gut durch, fügt 20 ml 0,01 n Jodlösung zu und titriert nach 20 min mit 0,01 n Thiosulfatlösung zurück (Verbrauch V_2 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung). 1 ml 0,01 n Jodlösung entspricht unter den angegebenen Bedingungen 742 i. E. Penicillin. Man findet also i. E./mg = $(V_2 - V_1)\,742 \cdot 20/G$ (G = Einwaage in mg).

[1] Farmacia (Bucureşti) **6**, 147—154 (1958) [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) — [2] J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 167 (1954). A. KURTENACKER

Zwei titrimetrische Verfahren zur Bestimmung von Piperazinhydrat (PH) in pharmazeutischen Präparaten schlägt M. HÄDICKE[1] vor. — *I.* Man löst 10 bis 25 mg PH in 10 ml Wasser, gibt 0,5 ml 3%ige Essigsäure und 5 ml 3%ige Tetraphenylbornatriumlösung (mit Zusatz von 0,25% $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$) zu, schüttelt bis zur Ausflockung des Niederschlages um und läßt 15 min lang bei Raumtemperatur stehen. Dann filtriert man die Fällung auf einen Glasfiltertiegel 15 G 4, wäscht den im Fällungskolben verbliebenen sowie den auf dem Filter befindlichen Niederschlag nacheinander 2 mal mit je 3 ml Wasser aus und spült anschließend den Niederschlag vom Filter durch Lösen mit 4 mal 5 ml Aceton in den Fällungskolben zurück. Nach Zusatz von 5 ml 2 n Essigsäure, 1 ml 0,1 n Kaliumbromidlösung und 2 Tr. gesätt. Eosinlösung in Aceton titriert man mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zum deutlichen Farbumschlag. Nach Abzug der für den KBr-Zusatz verbrauchten Silbernitratlösung berechnet man für 1 ml dieser Lösung 9,712 mg PH. — *II.* Man versetzt die Lösung von 10—25 mg PH in 10 ml Wasser mit 1 ml 1 n Schwefelsäure und 20 ml 1%iger Reineckesalzlösung, saugt nach 3—4stündigem Stehen in Eiswasser über einen Glasfiltertiegel 15 G 4 ab und wäscht den Niederschlag 2 mal mit je 3 ml Eiswasser. Dann löst man ihn durch Auftragen von 5 ml, 3 ml und 2 ml Aceton, versetzt die Acetonlösung mit 40 ml Wasser und 2 ml Fehlinglösung II und erhitzt mit aufgesetztem Trichter 10 min lang zum Sieden. Nach dem Erkalten gibt man 5 ml Salpetersäure, 15 ml 0,1 n Silbernitratlösung, 10 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und 40—80 ml Wasser zu und titriert mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung auf eben sichtbares Rot zurück. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 2,428 mg PH. Die beiden Verfahren sind auch für die Bestimmung von PH in Zucker und Salzsäure enthaltenden pharmazeutischen Zubereitungen anwendbar.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 365—367 (1958). Staatl. Inst. Arzneimittelprfg., Jena. K. SÖLLNER

Zur quantitativen Trennung stickstoffhaltiger organischer Basen empfiehlt L. KUM-TATT[1] die stufenweise Fällung ihrer *Reineckate* unter geeigneten p_H-Bedingungen. So lassen sich z. B. *Piperidin und Pyridin* in ammoniakalischer Lösung (bei p_H 9) voneinander trennen. Bei Zugabe von Ammoniumreineckat fällt zunächst die komplexe Piperidinverbindung aus und im Filtrat kann dann nach Ansäuern bei p_H 2 die entsprechende Pyridinverbindung niedergeschlagen werden. Zur Trennung von Verbindungen, die sehr schwer wasserlöslich sind, wird wie folgt

verfahren: Man löst die Basen in Chloroform oder Benzol und schüttelt mit einer wäßrigen Ammoniumreineckatlösung, die auf den geeigneten p_H-Wert eingestellt worden ist. Nach dieser Methode können z. B. *Codein und Coffein* bei p_H 7 quantitativ getrennt werden. An Hand weiterer Beispiele wird auf die vielseitige Verwendungsmöglichkeit des Reagenses Ammoniumreineckat hingewiesen. Außerdem wird der Reaktionsmechanismus, auf dem die Trennung beruht, kurz diskutiert.

[1] Nature (London) **182**, 655—656 (1958). Dep. Chemistry, Singapore.

K. Machner

Alkaloide. *Die Versuchsbedingungen für die einwandfreie Durchführung quantitativer papierchromatographischer Alkaloidbestimmungen* werden von J. Büchi und H. Schumacher[1] dargestellt. Zunächst ist es erforderlich, daß die Ermittlungen der Fleckengrößen immer auf dem gleichen Papier durchgeführt werden. Man teilt einen breiten Streifen Chromatographierpapier, nachdem man die Startlinie gezogen hat, durch Bleistiftstriche in drei gleich große senkrechte Zonen auf, trägt auf die Startlinie in beiden äußeren Zonen je eine Bezugslösung mit 25 μg bzw. 100 μg der zu bestimmenden Alkaloide und bringt schließlich in den mittleren Abschnitt des Papieres die zu testenden Lösungen. Dabei muß sorgsam darauf geachtet werden, daß die einzelnen Startflecken den gleichen Durchmesser aufweisen und unter genau gleichen Umständen getrocknet werden. Das Auftragen aller Lösungen muß also unter Verwendung einer Mikropipette erfolgen. Liegt der erwartete Alkaloidgehalt einer der zu testenden Lösungen nahe an der Empfindlichkeitsgrenze, so setzt man ihr eine bekannte Menge des gleichen Alkaloides zu und bringt diese nach der Auswertung wieder in Abzug. Die Entwicklung der Substanzen muß unter konstanten Temperaturverhältnissen stattfinden (20 $\pm$ 2° C), ebenso muß auf genaue und immer gleiche Zusammensetzung des Fließmittels und die Erzielung gleicher Laufstrecken geachtet werden. Auch die Trocknung vor und nach dem Besprühen der Chromatogramme muß übereinstimmend durchgeführt werden; die Sichtbarmachung der Substanzen muß durch Aufsprühen gleicher Reagensmengen unter Einhaltung immer der gleichen Lage des Chromatogrammes erfolgen. Die Arbeit enthält Angaben über die Durchführung der rechnerischen, planimetrischen und densitometrischen Auswertung des Alkaloidgehaltes der erhaltenen Flecken und neben mehreren Abbildungen und Tabellen ein Beispiel für die *Bestimmung von Strychnin und Brucin in Semen Strychni* im Vergleich zu anderen Methoden der Alkaloidbestimmung. Die Genauigkeit der planimetrischen Bestimmungen beträgt 2%. Stoffe mit kleineren R_f-Werten ergeben kleinere und schöner begrenzte Endflecken.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 274—286 (1958). ETH Zürich (Schweiz).

K. Söllner

Eine papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Opium-Hauptalkaloide haben G. Nadeau, G. Sobolewski, L. Fiset und Ch. G. Farmilo[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man verreibt 0,5 g Opium mit 5 ml einer Mischung aus Wasser und Eisessig (1 : 1), zentrifugiert und verwendet die blanke Lösung direkt für die Papierchromatographie. Man tränkt Whatman-Papier Nr. 1 oder Schl. & Sch.-Papier Nr. 576 mit 2%iger Ammoniumsulfatlösung oder 0,5 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung, entfernt den Überschuß der Lösung mittels Filtrierpapier und läßt die Bogen (28 $\times$ 32 cm) senkrecht hängend bei Raumtemperatur in einem Luftstrom trocknen. Als Fließmittel benutzt man eine tropfenweise mit Wasser gesätt. Mischung aus 100 Teilen Isobutanol und 20 Teilen Eisessig. Nach Aufbringen des Startfleckens in der linken unteren Ecke des Papieres trocknet man diesen mit Warmluft, dann läßt man das Papier 1 Std lang in der Entwicklungs-

kammer mit den Fließmitteldämpfen äquilibrieren und chromatographiert dann mit 50 ml der mobilen Phase bei 18—23° C aufsteigend. Hat die Lösungsmittelfront nach 16—17 Std nahezu den oberen Rand des Papieres erreicht, trocknet man im Warmluftstrom. *Cotarnin* (I), *Papaverin* (II) und *Narcotin* (III) sind durch ihre Fluorescenz im UV-Licht deutlich zu erkennen, wobei sich jedoch die Flecken von II und III überschneiden. *Morphin* (IV) wird durch Besprühen mit Kaliumjodplatinatlösung nach MUNIER tiefblau gefärbt, während *Codein* (V) und *Thebain* (VI) sowie die bereits genannten Alkaloide violette Flecken mit dem gleichen Reagens ergeben, die nach dem Abblassen durch nochmaliges Besprühen verstärkt werden können. Die Alkaloide besitzen die folgenden R_f-Werte: I 0,58—0,68; II und III 0,87—0,93; IV 0,27—0,30; V 0,40—0,45 und VI 0,76—0,84. Um II und III zu trennen, führt man eine zweidimensionale Entwicklung durch, wobei als zweites Fließmittel die organische Phase einer Anschüttelung von 100 ml Äther mit 40 ml 0,1 n Essigsäure dient. Das Original enthält mehrere Photos von Papierchromatogrammen und weitere Arbeitsvorschriften.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 327—337 (1958). Hôp. Saint-Michel Archange, Quebec und Food a. Drug Director. Ottawa (Canada). K. SÖLLNER

Über die Mikro-Identifizierung der Rauwolfia-Alkaloide Serpentinin (I), Ajmalin (II), Yohimbin (III), Sarpagin (IV), Ajmalicin (V), Serpentin (VI), Reserpinin (VII), Reserpin (VIII) und Rescinnamin (IX) mittels Papierelektrophorese (A) oder Chromatographie auf multigepuffertem Papier (B) berichtet H. KANEKO[1]. A. Man verwendet einen 10% Essigsäure enthaltenden, methanolischen Extrakt aus der gepulverten Wurzel von *Rauwolfia serpentina Benth.* und führt die Elektrophorese während 3 Std auf mit 1 n Essigsäure getränktem Papier mit 500 V/39 cm Spannung und 0,35—0,38 mA/cm² Stromstärke durch. Bei Anwendung von 0,1 n Citronensäurelösung als Elektrolytlösung muß bei sonst gleichen Bedingungen 4 Std lang mit 0,5—0,84 mA/cm² elektrolysiert werden. In beiden Fällen beträgt die Laufstrecke 39 cm. B. Den gleichen Extrakt bringt man auf Papier, das in gleichen Abständen mit Citratpuffern von p_H 6,4; 6,1; 5,8; 5,5; 5,2; 4,9; 4,6; 4,3; 4,0; 3,0 und 2,1 imprägniert ist und entwickelt mit Chloroform-Benzol (1 : 2). Man erhält insgesamt 8 Flecken und zwar VII (im Original irrtümlich VIII, d. Ref.) bei p_H 3,0, V bei p_H 4,0, IX bei p_H 4,3—4,6, VIII bei p_H 4,6, III bei p_H 5,5, Methylreserpat bei p_H 6,1, II bei p_H 6,1—6,4 und I bei p_H 6,4 ~ 0, während IV und VI am Startpunkt stehen bleiben. Bei Verwendung des gleichen Papieres kann auch Essigsäureäthylester als Fließmittel gebraucht werden.

[1] J. pharm. Soc. Japan **78**, 512—515 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Dainihon Pharmac. Co., Lfd. (Japan). K. SÖLLNER

Infrarotspektrometrische Bestimmung der Alkaloide von Rauwolfia serpentina. W. R. MAYNARD jr.[1] benutzt die Infrarotspektren zur Unterscheidung von *Reserpin*, *Deserpidin* und *Rescinnamin*. Die Versuche sind nicht auf die Verunreinigungen, wie Methylreserpat und Trimethoxycinnaminsäure ausgedehnt worden. Das Maximum der Carbonylgruppe bei 5,78 μ dient zur *Bestimmung von Reserpin*, wenn es rein vorkommt. Zur Untersuchung werden 25 Tabletten zerkleinert und von der gut gemischten Masse soviel abgewogen wie 5 mg Reserpin entspricht. Diese werden in 5 ml Chloroform gelöst und unter Vermeidung von Verdunstungsverlusten von der Tablettenmasse abfiltriert. In einer 1,0 mm-Zelle und mit einer Schlitzbreite von 100 wird die Absorption bei 5,78 μ gemessen und mit einer Standardlösung von 10,0 mg in 5,0 ml Chloroform verglichen. Bei Anwesenheit aller drei Alkaloide erhält man bei dieser Wellenlänge ihre Summe. Man bestimmt dann bei 7,58 μ durch Vergleich mit einer Standardlösung *Rescinnamin* und aus der Absorption bei

6,1 μ die Summe von Reserpin und Rescinnamin. Aus diesen Messungen lassen sich die einzelnen Gehalte errechnen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 676—679 (1958). Dep. Agricult., Richmond, Va. (USA). B. Rossmann

Zur Prüfung von Cellulosepulver auf seine Eignung zur chromatographischen Trennung von Reserpin nach dem Verfahren von W. F. Bartelt und E. E. Hamlow[1] verfährt man nach B. Chiarlo[2] wie folgt: Nach der Technik von Bartelt und Hamlow bringt man in das untere Ende einer Adsorptionsröhre von 200 mm Länge und 20 mm ∅ einen Bausch von hydrophiler Watte von 2 cm Höhe. Dann stellt man soviel einer Verreibung von 1 Teil des zu untersuchenden Cellulosepulvers und 2 Teilen Quarzpulver her, daß diese 5,5—6 cm Höhe in der Röhre einnimmt, teigt die Mischung mit 50 ml 5 n Essigsäure an, spült den Brei in die Röhre und wäscht mit bidest. Wasser nach, bis dieses mit neutraler Reaktion abläuft. Nun bringt man auf die Spitze der Säule 10 ml einer Lösung von 10 mg Reserpin in 100 ml einer Mischung von Methanol und 3%iger Essigsäure (1 : 9), wäscht mit 75 ml bidest. Wasser nach und eluiert anschließend mit 75 ml 5 n Essigsäure. Dann bestimmt man in einem Spektrophotometer bei 267 mμ die Absorption der ersten 10 ml der ersten Waschflüssigkeit, der 75 ml Waschwasser und des Eluates mit 75 ml 5 n Essigsäure. Für die Ermittlung des Leerwertes beschickt man eine auf gleiche Weise hergestellte Cellulosesäule mit 10 ml der Methanol-Essigsäuremischung ohne Reserpin. Aus den Extinktionswerten kann der Anteil des von der Cellulose adsorbierten Reserpins berechnet werden. Es zeigt sich, daß die unter dem Mikroskop feinpulverig erscheinenden Cellulosesorten wesentlich besser adsorbieren als die mit faserförmiger Struktur.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 660 (1955); vgl. diese Z. **153**, 449 (1956). — [2] Boll. chim. farmac. **97**, 388—392 (1958). Univ. Genua (Italien). K. Söllner

Die polarographische und oscillopolarographische Bestimmung von Brucin ist nach Versuchen von G. Dušinský[1] nach Behandeln mit Salpetersäure neben Strychnin, Codein, Papaverin, Äthylmorphin, Morphin, Yohimbin, Pilocarpin, Emetin, Aconitin, Atropin, Ergometrin, Lobelin, Chinin und Ephedrin spezifisch ausführbar, da das gebildete o-Brucinchinon leicht reduziert wird und die reduzierte Form mit dem Chinon ein reversibles System bildet. Nitrogruppen stören nicht. Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entsteht eine zweite, etwa 350 mV negativere Reduktionsstufe, welche neben dem ersten scharfen reversiblen Einschnitt einem von Kakothelin stammenden irreversiblen Einschnitt im Oscillogramm entspricht. — *Ausführung.* Zu 1 ml Lösung, die 0,05—2 mg Brucin enthält, werden 0,4 ml konz. Salpetersäure gegeben und nach kurzem Schütteln 5 ml Boratpuffer von p_H 9,2 und 2,5 ml 15%ige Kalilauge hinzugefügt. Nach Entlüften mit Stickstoff wird von $-0{,}2$ V an unter kathodischer Polarisation polarographiert. Die Konzentration kann aus einer, mittels Standardlösungen in derselben Weise bereiteten Eichkurve ermittelt werden. Die Genauigkeit beträgt im besten Falle $\pm$ 1%. 25 μg Brucin können noch quantitativ bestimmt werden. Der im Oscillogramm erscheinende scharfe Einschnitt auf der kathodischen und anodischen Seite ist für Brucin charakteristisch. Zur quantitativen Bestimmung wird die Entfernung der Spitze des anodischen Einschnittes von der Horizontalachse des Oscillogramms gemessen. Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Entfernung und Konzentration ist in einem bestimmten Bereich linear und die Bestimmung ist in wenigen Sekunden auf $\pm$ 5% genau ausführbar. Bei Anwesenheit anderer Alkaloide ist die klassische Polarographie genauer.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **16**, 351—361 (1958). Staatl. Inst. Arzneimittelunters., Bratislava (ČSR). J. Plank